

KERNRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR DIFFUSION
UND FEHLORDNUNG DER IONEN IN FESTEM
LITHIUMOXID UND LITHIUMHYDRID

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Yok Siang Oei
aus Malang (Indonesien)

Bochum 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0006

**KERNRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR DIFFUSION
UND FEHLORDNUNG DER IONEN IN FESTEM
LITHIUMOXID UND LITHIUMHYDRID**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Yok Siang Oei
aus Malang (Indonesien)

Bochum 1977



Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1977

Referent : Prof. Dr. H. Richtering

Korreferent: Prof. Dr. H. Sabrowsky

Mein verehrter Lehrer, Herr Professor Dr. H. Richtering,
gab die Anregung zu der vorliegenden Arbeit.
Ich danke ihm sehr für die Förderung der Arbeit, für sein
Interesse und für die Diskussion zur Klärung vieler Probleme.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde wesentlich erleichtert
durch die Unterstützung, die mir von mehreren Seiten zuteil
wurde.

Herrn Dr. H. Hamann danke ich für seine wertvolle Hilfe bei
der Überwindung der Anfangsschwierigkeiten und bei der
Korrektur und Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. K.D. Becker danke ich für manche Anregungen und
klärenden Diskussionen.

Schließlich möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für
ihre Unterstützung, insbesondere Herrn Wasmuth für seine fein-
mechanischen Arbeiten, meinen herzlichen Dank aussprechen.

1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung und Ziel der Arbeit	5
1.2.1	Lithiumoxid	7
1.2.2	Lithiumhydrid	10
1.2.2.1	Abweichung von stöchiometrischer Zusammen- setzung in Lithiumhydrid	12
1.2.2.2	Ionenbeweglichkeiten in Lithiumhydrid	16
1.2.2.3	Fehlordnung im Lithiumhydrid	19
2.	Theoretische Grundlagen der Kernresonanz	
2.1	Allgemeines	26
2.2	Statische Wechselwirkung	
2.2.1	Statische Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung	35
2.2.2	Statische Quadrupol-Wechselwirkung	41
2.2.3	"Chemische Verschiebung"	45
2.3	Dynamische Wechselwirkung	
2.3.1	Bewegungsverschmälnerung	47
2.3.2	Spin-Gitter-Relaxationszeiten	49
2.3.2.1	Spin-Gitter-Relaxation durch die magnetische Wechselwirkung der Kerndipole	51
2.3.2.2	Spin-Gitter-Relaxation durch die Quadrupol- Wechselwirkung	60
2.3.2.3	Spin-Gitter-Relaxation durch "Chemische Verschiebung"	67

	Seite
2.4	Spektraldichtefunktion 69
2.5	Korrelationseffekte 74
3.	Experimenteller Teil
3.1	Apparatives
3.1.1	Breitlinien-Spektrometer 79
3.1.2	Impuls-Spektrometer 81
3.1.2.1	Probenkopf
	a. Elektrische Schaltung 85
	b. Aufbau für Hochtemperaturmessungen 90
3.2	Herstellung der Proben
3.2.1	Reines Lithiumoxid 95
3.2.2	Dotiertes Lithiumoxid 102
3.2.3	Lithiumhydrid 103
4.	Meßergebnisse und Auswertung
4.1	Lithiumoxid 109
4.1.1	Breitlinienmessungen 109
4.1.2	Spin-Gitter-Relaxationszeit-Messungen
4.1.2.1	^7Li in reinem Lithiumoxid 116
4.1.2.2	^7Li in Lithiumoxid mit Zusätzen 130
	I. Li_2O mit Zusätzen von MgO 130
	II. Li_2O mit LiOH -Gehalt 142
	III. Li_2O mit Zusatz von LiF 144
4.1.3	Zusammenfassende Diskussion der Li_2O - Ergebnisse 147

	Seite
4.2	Lithiumhydrid
4.2.1	Linienbreiten-Messungen an Lithiumhydrid 155
4.2.1.1	Auswertung der Bewegungsverschmälerung 161
4.2.1.2	Diskussion der Ergebnisse der Bewegungs- verschmälerung 171
4.2.2	Spin-Gitter-Relaxationszeiten am Lithium- hydrid 175
4.2.2.1	Lithiumhydrid mit Li_2O -Gehalt 176
4.2.2.2	Auswertung der Meßergebnisse 183
4.2.2.3	"Reines" Lithiumhydrid 193
4.2.3	Zusammenfassende Diskussion der LiH- Ergebnisse 198
5.	Zusammenfassung 205
6.	Literaturverzeichnis 208
7.	Anhang 1: Methoden zur Bestimmung der Spin- Gitter-Relaxationszeit 213

1.1 Einleitung

Untersuchungen mit der Methode der kernmagnetischen Resonanz an Festkörpern ermöglichen Aussagen über Fehlordnung und Platzwechselvorgänge (Diffusionsvorgänge). Insbesondere in Fällen, in denen die herkömmlichen Methoden wie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Tracer-Diffusion nicht oder schwierig auszuführen sind, stellt die kernmagnetische Resonanz eine wesentliche Bereicherung der Meßmethodik dar.

Anders als bei Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen besteht bei dieser Methode nicht die Notwendigkeit, einen gewissen Massentransport abzuwarten. Außerdem ist es nicht notwendig, einen Einkristall oder einen Schmelzkörper zu verwenden. Das Experiment kann an Pulver-Proben durchgeführt werden, da bei nicht extrem feinem Pulver der Bruchteil der Kerne an der Oberfläche vernachlässigbar ist.

Eine ganze Reihe von Elementen enthält Nuklide mit einem Kerndipolmoment in einer für Kernresonanz-Messungen ausreichenden Häufigkeit, sie sind deshalb für solche Untersuchungen geeignet.

Für die Untersuchung von Platzwechselvorgängen in Festkörpern mit dieser Methode werden im allgemeinen makroskopische kernmagnetische Eigenschaften der Probe in einem Magnetfeld von der Größenordnung 10^4 Gauß gemessen. Je nach der Methode erhält man Größen wie die Absorptionslinienbreite ΔH bei Messungen mit einem Breitlinien-Spektrometer oder die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei Messungen mit einem Impuls-Spektrometer. Diese Größen werden bei vernachlässig-

baren anderen Wechselwirkungsarten durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne in der Probe bestimmt. Die Platzwechselvorgänge im Kristall verursachen eine Zeitabhängigkeit dieser Wechselwirkung, und der Wert von ΔH bzw. T_1 wird dadurch bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit von ΔH bzw. T_1 erhält einen für die Platzwechselvorgänge charakteristischen Verlauf, aus dem die mittleren Sprungfrequenzen der untersuchten Gitterbausteine und daraus dann unter anderem die Diffusionskoeffizienten ermittelt werden können.

Messungen der Linienbreite geben Auskunft über Platzwechselvorgänge, die durch einen Selbstdiffusionskoeffizienten (SDK) von 10^{-12} bis $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ charakterisiert werden können, T_1 -Messungen sind für einen Bereich der SDK von 10^{-11} bis $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ geeignet. Sind die Platzwechselvorgänge langsamer, entsprechend einem SDK von weniger als $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$, bietet sich die Messung der Relaxationszeit in einem magnetischen Wechselfeld an, die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}$. Damit läßt sich der Bereich bis $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ erweitern.

Mit einer speziellen Methode der kernmagnetischen Resonanz, der sogenannten "Spin-Echo-Methode", lassen sich unter gewissen Bedingungen Selbstdiffusionskoeffizienten direkt bestimmen. Die bisherigen Messungen nach diesem Verfahren beschränken sich auf Diffusionsuntersuchungen an Flüssigkeiten und komprimierten Gasen (Diffusionskoeffizienten von 10^{-9} bis $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$). Zum ersten Male gelang es Gordon (Gordon 1976), mit dem Spin-Echo-Verfahren an einem Festkörper den Selbstdiffusionskoeffizienten von F^- -Ionen in BaF_2 zu bestimmen (der Diffusionskoeffizient hat Werte bis etwa $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

Mit den genannten Meßmethoden der kernmagnetischen Resonanz ist es somit möglich, Platzwechselvorgänge der Gitterbausteine mit einem Diffusionskoeffizienten im Bereich zwischen 10^{-14} und 10^{-5} cm²/sec zu untersuchen.

Für die meisten Festkörperreaktionen sind im allgemeinen Diffusionskoeffizienten zwischen 10^{-12} und 10^{-7} cm²/sec interessant. Diesen Bereich erfassen ΔH und T_1 -Messungen. In einigen speziellen Fällen, in denen langsamere bzw. schnellere Platzwechselvorgänge vorliegen, bieten die beiden anderen genannten Methoden eine Ergänzung.

Interessiert man sich für Platzwechselvorgänge von Gitterfehlern in kubischen Kristallen, so eignen sich Verbindungen, die als Bausteine Kerne mit einer Kernspin-Quantenzahl $I \geq 1$ enthalten. Diese besitzen außer einem magnetischen Dipolmoment noch ein elektrisches Quadrupolmoment. In einem fehlerlosen kubischen Kristall ohne irgendwelche Kernbewegung (starres Gitter) verschwindet aus Symmetriegründen der Gradient des elektrischen Feldes am Kernort. Gitterfehler hingegen erzeugen einen von Null verschiedenen elektrischen Feldgradienten, der mit dem Quadrupolmoment der Atomkerne in Wechselwirkung treten kann. Der Platzwechsel von atomaren Gitterfehlern trägt aus diesen Gründen zur kernmagnetischen Spin-Gitter-Relaxation bei. In Fällen, in denen ein derartiger Beitrag von anderen Beiträgen getrennt werden kann, ist es möglich, die Diffusion der atomaren Gitterfehler mit Hilfe der Kernresonanz zu untersuchen. Die erste Arbeit dieser Art wurde vor etwa

20 Jahren von Reif (Reif 1955) veröffentlicht. Sie behandelte die Diffusion von Kationen-Leerstellen in AgBr. Seither ist die Diffusion von Leerstellen in verschiedenen anderen Kristallen mit kubischem Gitter untersucht worden. Bei den Substanzen handelt es sich fast ausschließlich um Ionenkristalle mit NaCl-Struktur, wie LiBr (Allen 1963, Linga Murty 1970), NaF (Mahendroo 1962) und NaCl (Berg 1972, Itoh 1963). Dabei wurde die Diffusion von Kationen-Leerstellen, die durch Zusatz von zweiwertigen Kationen erzeugt werden, an den Kernresonanz-Signalen von ^{81}Br bzw. ^{23}Na beobachtet. Diese Kerne sind für Quadrupol-Wechselwirkung sehr empfindlich.

Als Gitterfehler kommen nicht nur Leerstellen in Betracht, sondern auch Fremdionen. Becker et al. (Becker 1974, Becker 1975) untersuchten an einer ganzen Reihe von kubischen Ionenkristallen - wie LiBr, AgBr, CuCl, CuBr und CuJ - die Diffusion von Fremdionen. Bei den Fremdionen handelt es sich um ein- und zweiwertige Kationen-Zusätze mit einem Molenbruch von 10^{-5} bis 10^{-3} . Bei der Dotierung mit zweiwertigen Kationen lassen sich die Diffusion der Fremdionen und der Kationen-Leerstellen nebeneinander verfolgen.

1.2 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz die Platzwechselvorgänge und die atomare Fehlordnung in zwei Ionenkristallen mit kubischer Struktur, Lithiumoxid und Lithiumhydrid, zu untersuchen.

Lithium besitzt kein geeignetes radioaktives Isotop, so daß die Selbstdiffusionskoeffizienten von Lithium in keiner Lithium-Verbindung leicht über die Messung mit radioaktiv markierten Atomen bestimmt werden können. Denkbar wären nur Isotopenaustauschmessungen zwischen ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$, den beiden in der Natur vorkommenden Lithium-Isotopen.

Für Kernresonanzuntersuchungen bietet sich das Lithium-Isotop ${}^7\text{Li}$ mit einer natürlichen Häufigkeit von 92,6 Prozent an. Das andere Isotop ${}^6\text{Li}$ besitzt zwar ebenfalls ein Kernmoment, aber es ist wegen seiner geringeren Häufigkeit von 7,4 Prozent und seiner geringeren Kernresonanz-Empfindlichkeit schwieriger zu beobachten (s. Tab. 1.1).

	I	natürliche Häufigkeit (%)	Resonanzfrequenz bei 10^4 Gauß (MHz)	Empfindlichkeit bei gleicher Frequenz und gleicher Anzahl Kerne
${}^1\text{H}$	1/2	100	42,7	1
${}^6\text{Li}$	1	7,4	6,26	0,39
${}^7\text{Li}$	3/2	92,6	16,5	1,94

Tabelle 1.1

Die Diffusion der Li^+ -Ionen kann sich in der Kernresonanz auf verschiedene Weise auswirken. Am wichtigsten ist der Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxation. In den reinen Substanzen über-

wiegt die Relaxation durch Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung der diffundierenden Li^+ -Ionen untereinander.

Das Lithium-Isotop ^7Li besitzt neben einem magnetischen Kernmoment auch ein für einen Kern mit einem Spin $I = 3/2$ übliches Quadrupolmoment. Deshalb muß man wegen der Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment und dem durch Gitterfehler (sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter) erzeugten Gradienten des elektrischen Feldes einen weiteren Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxation in Betracht ziehen. Daraus würden sich Aussagen über die Diffusion der Gitterfehler ableiten lassen.

Von den beiden Bestandteilen des Lithiumoxids läßt sich nur die Li-Selbstdiffusion mit der Kernresonanz untersuchen. Der Sauerstoff ist der Messung nicht direkt zugänglich, da das überwiegend vorhandene ^{16}O -Isotop (natürliche Häufigkeit 99,8 Prozent) kein Kernmoment besitzt. Das bedeutet gleichzeitig, daß der Sauerstoff selbst keinen Einfluß auf die Messung an den Lithium-Kernen ausübt. Da außerdem die Wechselwirkung zwischen ^6Li und ^7Li nur einen sehr kleinen Beitrag liefert, kann das Lithiumoxid als Ein-Spin-System behandelt werden.

In einem solchen Ein-Spin-System sind beim Überwiegen von Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung die Meßergebnisse bezüglich des Platzwechsels der Gitterbausteine leicht auszuwerten. In dem reinen Lithiumoxid überwiegt diese Wechselwirkung, da der Lithiumkern nur ein kleines Quadrupolmoment besitzt, während bei geeigneter Dotierung die Quadrupolwechselwirkung neben die Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung tritt. Deshalb kann man hier an einer Substanz durch Messung an einer Kernart sowohl die Diffusion der Gitterbausteine als auch die Diffusion der Gitterfehler beobachten.

Ganz anders liegen die Verhältnisse im Lithiumhydrid. Hier besitzt auch der Atomkern des Wasserstoffs ein magnetisches Kernmoment, einen Spin $I = 1/2$ und ist wegen seiner großen Empfindlichkeit für Kernresonanzmessungen gut geeignet (s. Tab. 1.1). Im Lithiumhydrid kann man deshalb beide Bestandteile mit der Kernresonanz beobachten und Informationen über den Platzwechsel der beiden Bausteine des Kristalls erhalten. Jedoch ist die Interpretation der Meßgrößen (Linienbreite oder Spin-Gitter-Relaxationszeit) erschwert, da bei der Auswertung in einem Zwei-Spin-System Probleme durch die gegenseitige Beeinflussung der Spinsysteme auftreten. Es muß nicht nur die Wechselwirkung der Atomkerne der gleichen Sorte, sondern auch die Wechselwirkung der beiden verschiedenen Kernsorten berücksichtigt werden.

Im Lithiumhydrid sind im Gegensatz zum Lithiumoxid schon verschiedene Untersuchungen im Zusammenhang mit Platzwechsel und Fehlordnung durchgeführt worden, neben Leitfähigkeits- und Isotopenaustausch- auch bereits Kernresonanzmessungen. In den folgenden Kapiteln sind diese Ergebnisse zusammengestellt und mit anderen Eigenschaften der beiden Substanzen diskutiert. Diese Diskussion gab erste Hinweise auf die Art und Konzentration der Dotierung der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen.

1.2.1 Lithiumoxid (Li_2O)

Während für viele Oxide der Übergangsmetalle und auch für Erdalkalioxide zahlreiche Untersuchungen zur atomaren Fehlordnung vorliegen (Kofstad 1972), fehlen offenbar derartige Untersuchungen an den Oxiden der Alkalimetalle. Von diesen kristallisieren

Li_2O , Na_2O und K_2O in einem Antifluoritgitter. Im Falle von Li_2O mit einer Gitterkonstante $d = 4,62 \text{ \AA}$ bei 25°C (Pies 1975) liegt ein Extremfall für das Verhältnis der Ionenradien von Kationen und Anionen vor. Das O^{2-} -Anion besitzt einen Radius $r_{\text{O}} = 1,42 \text{ \AA}$ und das Li^+ -Kation einen Radius $r_{\text{Li}} = 0,59 \text{ \AA}$ (Wells 1975).

Im Antifluorit-Gitter stehen bei einer Anordnung der Anionen in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter neben den normalen Kation-Plätzen mit tetraedrischer Anionen-Umgebung noch einmal halb so viele Zwischengitterplätze mit oktaedrischer Anionen-Umgebung zur Verfügung. Aus dem einfachen Bild von Ionen fester Größe würden im Falle des Lithiumoxids auf die normalen Kationen-Plätze Ionen mit einem Radius von $0,6 \text{ \AA}$ und auf die Zwischengitterplätze Ionen mit einem Radius von $0,9 \text{ \AA}$ passen. Die Zwischengitterplätze würden also reichlich Raum für die Li^+ -Ionen bieten. Von der Struktur her liegt es deshalb nahe, in Li_2O eine Eigenfehlordnung vom Frenkel-Typ zu erwarten. Dafür spricht auch, daß bisherige Untersuchungen über den Fehlordnungstyp in Kristallen mit Fluorit (CaF_2 , SrCl_2 , SrF_2 , UO_2) oder Antifluoritstruktur (Na_2S , K_2S , Na_2O) auf eine Frenkel-Fehlordnung hindeuteten.

Für die Untersuchungen der Selbstdiffusion der Li^+ -Ionen in Li_2O wurde die Kernresonanzmessung an reinem Li_2O durchgeführt. Um die Diffusion im Eigenfehlordnungsbereich zu untersuchen, ist es notwendig, besonders reines Li_2O zu verwenden. Es wurde deshalb sowohl nachbehandeltes Li_2O von der Fa. Merck als auch selbsthergestelltes Li_2O wegen des zu erwartenden höheren Reinheitsgrades untersucht (s. Kap. 3.2.1 und Kap. 4.1).

Für die Untersuchung der Diffusion von Fehlstellen wurde Li_2O mit Magnesiumoxid, das heißt einem zweiwertigen Kation mit einem Ionenradius $r_{\text{Mg}} = 0,65 \text{ \AA}$ (Wells 1975), dotiert. Der Einbau des Mg^{2+} -Ions auf die normalen Kationenplätze nach der Gl. (1.1) bzw. auf die Zwischengitterplätze nach Gl. (1.2) liefert aus der Elektroneutralitätsbedingung die gleiche bzw. die doppelte Anzahl Kationen-Leerstellen.*)



bzw.



Als Dotierung bietet sich noch das OH^- -Ion an, das als LiOH im Li_2O vorhanden ist. Beim Einbau von OH^- auf die normalen O^{2-} -Plätze nach (1.3) entstehen ähnlich wie im Falle des Mg^{2+} Leerstellen im Kationenteilgitter.



*) Für die Beschreibung der Punktfehler wird in dieser Arbeit die Schreibweise von Kröger und Vink (Kröger 1964) verwendet. Die Teilchen werden danach durch ihr chemisches Symbol gekennzeichnet, zusätzlich wird für eine Leerstelle der Buchstabe V (vacancy) benutzt. Die Plätze, auf denen die Teilchen sitzen, werden durch einen unteren Index angegeben, normale Gitterplätze durch das entsprechende chemische Symbol und zusätzlich Zwischengitterplätze durch ein i (interstitials). Die Ladung wird bezüglich des neutralen, ungestörten Gitters als oberer Index angegeben, und zwar mit dem Zeichen $\bullet$ für eine positive und $'$ für eine negative Überschlußladung.

Als Beispiel im Falle des Lithiumoxids sei angegeben:

Li_{Li} : Li^+ -Ion auf einem Li^+ -Platz, neutral

$\text{Li}_{\text{i}}^{\bullet}$: Li^+ -Ion auf einem Zwischengitterplatz, die Überschlußladung gegenüber dem ungestörten Gitter ist einfach positiv.

$\text{Mg}_{\text{Li}}^{\bullet}$: Mg^{2+} -Ion auf einem Li^+ -Platz mit einer einfach positiven Überschlußladung.

V_{Li}' : Leerstelle im Li^+ -Teilgitter mit einer einfach negativen Überschlußladung.

Eine Abschätzung des Beitrages der Quadrupol-Wechselwirkung zur Spin-Gitter-Relaxation nach dem Punktladungsmodell (s. Kap. 2.3.2.2) ergab, daß dieser erst bei einem Molenbruch des Fehlers von etwa 10^{-2} die gleiche Größenordnung der Relaxation erreicht, wie der durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der diffundierenden Li^+ -Ionen verursachte Beitrag. Deshalb wurde für die Untersuchung der Diffusion der Fehlstellen eine Dotierungskonzentration in der Größenordnung von 10^{-2} gewählt.

1.2.2 Lithiumhydrid

In den letzten 20 Jahren sind die Metall-Wasserstoff-Verbindungen enorm in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Zum einen beziehen sich die Untersuchungen auf die Anwendbarkeit der Hydride im Kernreaktorbau - hier werden insbesondere die Transporteigenschaften der Substanzen ermittelt -, zum anderen sind die Hydride als Wasserstoff-Reservoir bei der elektrochemischen Stromerzeugung anwendbar, da die Dichte des Wasserstoffs in einigen Hydriden größer ist als im flüssigen oder sogar im festen Zustand. Hier sind vor allem die thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindungen von Interesse.

Lithiumhydrid ist wegen der Stellung seiner Elemente im Periodensystem der am einfachsten aufgebaute Ionenkristall und ist deshalb nicht nur von praktischer Bedeutung, sondern auch von erheblichem theoretischen Interesse.

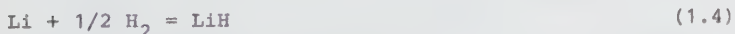
Vor etwa 50 Jahren wurde von Moers (Moers 1920) und von Peters (Peters 1923) durch Elektrolyse von festem LiH nachgewiesen, daß im Lithiumhydrid der Wasserstoff das Anion und das Lithium das Kation ist. Daß das feste Lithiumhydrid

aus Ionen aufgebaut ist, würde man aus der Differenz der Elektronegativitäten von Wasserstoff und Lithium nicht ableiten. Der Wert von 1.1 würde nach Pauling (Pauling 1960) einen Ionencharakter von lediglich 26 Prozent bedeuten. Im Gegensatz hierzu ergeben aber Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen von Calder et al. (Calder 1962) sowie quantenmechanische Berechnungen von Shull (Shull 1963), daß das Lithium 0,8 bis 1 seiner Elektronen an den Wasserstoff abgibt.

Die Alkalimetall-Hydride kristallisieren in der NaCl-Struktur. Die Gitterkonstante für das Lithiumhydrid beträgt bei 25 °C $d = 4,084 \text{ \AA}$ (Zintl 1931). In Lithium-Salzen, in denen das Li^+ -Ion sechsfach koordiniert ist, beträgt der Radius des Li^+ -Ions $0,59 \text{ \AA}$ (Wells 1975). Mit dem einfachen Bild von Ionenfester Größe errechnet man für das H^- -Ion einen Radius von $1,44 \text{ \AA}$.

1.2.2.1 Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in LiH

Lithiumhydrid wird wie die meisten Hydride aus den Elementen nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt



Nach der Gibbs'schen Phasenregel

$$F = K + 2 - Ph \quad (1.5)$$

wobei K die Zahl der Komponenten, Ph die Zahl der koexistierenden Phasen und F die Zahl der unabhängigen variablen Zustandsgrößen (Freiheitsgrade) ist, ergeben sich für das

vorliegende Zweikomponenten-System - da Abweichungen von der Stöchiometrie möglich sind - zwei Freiheitsgrade, wenn zwei Phasen (die Gasphase und eine feste Phase) auftreten oder ein Freiheitsgrad, wenn drei Phasen (die Gasphase und zwei feste Phasen) betrachtet werden müssen. Im ersten Fall wäre die Zusammensetzung des Lithiumhydrids durch die Vorgabe des Druckes (z. B. des Wasserstoffpartialdruckes) und der Temperatur festgelegt, im zweiten Fall ist die Zusammensetzung des Systems schon allein durch die Wahl der Temperatur bestimmt.

In Abb. 1.1 sind die Wasserstoffdruck-Isothermen für das Lithium-Wasserstoff-System für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 schematisch dargestellt. Reines Lithium ($x_H = 0$) reagiert bei Zugabe von $H_2(g)$ bei der Temperatur T_1 unter Bildung von "gelöstem Wasserstoff im Li-Metall" (Phase α). In diesem Bereich steigt der Wasserstoffgleichgewichtsdruck $p_{H_2}^{gl}$ mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der festen Phase (zwei Freiheitsgrade). Die α -Phase wird bei der Konzentration $x_H^\alpha(T_1)$ mit Wasserstoff gesättigt. Bei weiterer Zugabe von Wasserstoff scheidet sich eine zweite feste Phase, "Lithium-Metall gelöst im Lithiumhydrid" (Phase β), ab. Es handelt sich bei dieser Phase um ein nicht-stöchiometrisches Lithiumhydrid mit der Zusammensetzung $x_H^\beta(T_1)$. In diesem "Zweiphasengebiet" liegen zwei feste Phasen mit der Gasphase im Gleichgewicht vor, deshalb hängt der Gleichgewichtsdruck $p_{H_2}^{gl}(\alpha/\beta)$ nur von der Temperatur ab. Weitere Wasserstoffzugabe verändert solange das Mengenverhältnis der beiden koexistierenden festen Phasen, bis die gesamte α -Phase mit der Zusammensetzung $x_H^\alpha(T_1)$ in die β -Phase mit der Zusammensetzung $x_H^\beta(T_1)$ umgewandelt ist. Liegt der Molenbruch des Wasserstoffs x_H zwischen

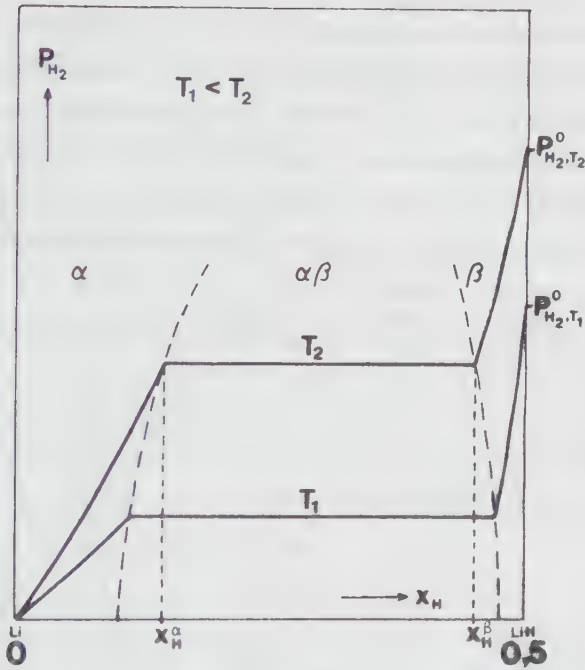


Abb. 1.1: Wasserstoffdruck-Isotherme für das Lithiumhydrid (schematisch)

$x_H^\beta(T_1)$ und 0,5 (Existenzbereich der β -Phase), tritt nur eine feste Phase, die des nicht-stöchiometrischen LiH, auf, wobei $p_{H_2}^{gl}(\beta)$ von der Temperatur T und der Zusammensetzung x_H abhängt (zwei Freiheitsgrade).

Ein stöchiometrisches Lithiumhydrid ($x_H = 0,5$) liegt bei gegebener Temperatur nur bei einem bestimmten Wasserstoffdruck $p_{H_2}^0$ vor. Diese Gleichgewichtspartialdrücke sind unbekannt. Denn

für die Bestimmung von $P_{H_2}^O$ bei einer festen Temperatur müßte die gesamte Isotherme $P(x_H)$ aufgenommen werden. Die Einstellung der Gleichgewichts-Zusammensetzung für einen gegebenen H_2 -Druck (und gegebene Temperatur) erfolgt nur durch Diffusionsprozesse, und diese sind in der festen Phase sehr langsam. Vorhanden sind dagegen in der Literatur einige Angaben über die Wasserstoff-Gleichgewichtsdrücke von festem Lithiumhydrid im Zweiphasen-Gebiet.

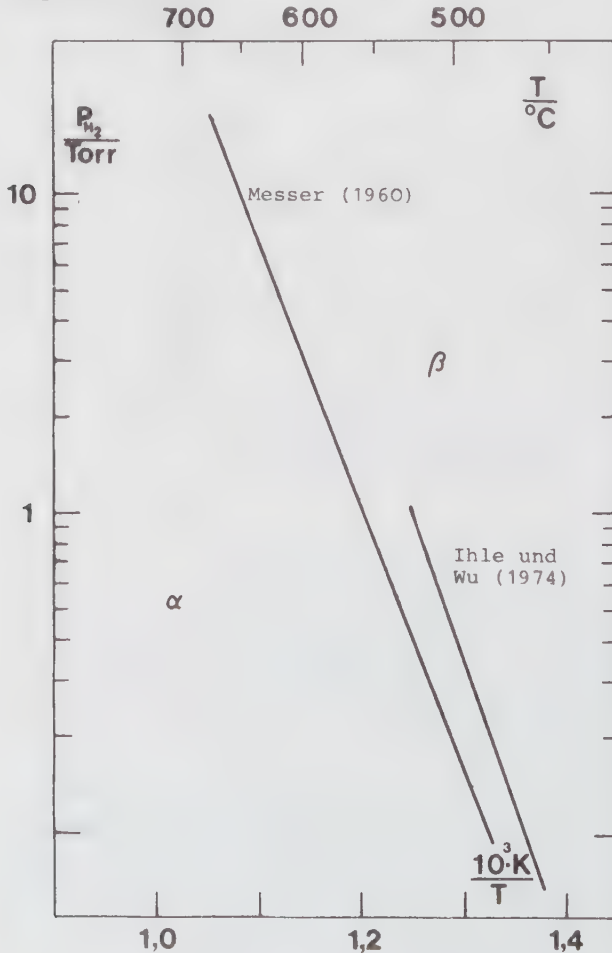


Abb. 1 2: Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck von LiH im Zweiphasen-Gebiet

In Abb. 1.2 sind diese Gleichgewichtsdrücke in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur dargestellt. Bei den Angaben von Messer (Messer 1960) handelt es sich um aus verschiedenen Untersuchungen zusammengefaßte Ergebnisse. Die Resultate von Ihle und Wu (Ihle 1974), die etwa um einen Faktor 2 höher liegen als die von Messer, sind mit einer indirekten Meßmethode gewonnen worden: Es wurde die Effusion aus einer Knudsen-Zelle gemessen und die austretenden Teilchen mit Hilfe eines Massenspektrometers identifiziert. So kann neben dem Wasserstoffpartialdruck auch der Lithiumpartialdruck bestimmt werden; der Lithiumpartialdruck ist etwa um den Faktor 100 kleiner. Der Existenzbereich der β -Phase liegt oberhalb der Geraden in Abb. 1.2, unterhalb der Geraden befindet sich der Existenzbereich der α -Phase.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Stöchiometrie des Lithiumhydrids wurde von Messer et al. (Messer 1958) untersucht. Nahezu stöchiometrisches Lithiumhydrid (99,8 Molprozent H) schmilzt nach ihren Angaben bei $(688 \pm 1)^\circ\text{C}$. Bei 685°C liegt ein Punkt vor, an dem vier verschiedene Phasen, Lithiumhydrid mit 98 Molprozent Wasserstoff ($\text{LiH}_{0,98}$) fest und flüssig, Lithiummetall mit 26 Molprozent Wasserstoff ($\text{LiH}_{0,26}$) flüssig und die Gasphase, im Gleichgewicht sind.

1.2.2.2 Ionenbeweglichkeiten in Lithiumhydrid

Die Beweglichkeiten der H^- -Ionen und Li^+ -Ionen in Lithiumhydrid wurden mit mehreren Methoden, wie elektrischen Leitfähigkeits-, Kernresonanz- und Isotopenaustausch-Messungen, untersucht mit durchaus unterschiedlichen Ergebnissen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde erstmals 1920 von Moers (Moers 1920) bestimmt, in neuerer Zeit u.a. von Pretzel et al. (Pretzel 1962), Varotsos (Varotsos 1974) und Landmann (Landmann 1969). Die Ergebnisse zeigen kein einheitliches Bild, was möglicherweise auf die Reinheit der Proben und die unterschiedlichen Meßbedingungen (Einfluß der Stöchiometrie) zurückzuführen ist.

Moers bestimmte die Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 450 und 754 °C aus Wechselstrommessungen. Nach seinen Angaben stieg die Leitfähigkeit bei 754 °C sprunghaft an; der Schmelzpunkt, bei dem solcher Anstieg zu erwarten ist, liegt aber bei 688 °C. Daher nahm Bredig (Bredig 1967) einen Fehler in der Temperaturmessung von Moers an und korrigierte dessen Werte. Bei etwa 520 °C beträgt dann die Leitfähigkeit etwa $10^{-3} \text{ (Ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ und bei 680 °C etwa $10^{-1} \text{ (Ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$. Aus den Angaben von Bredig erhält man aus einer Arrhenius-Darstellung für den Leitungsvorgang eine Energie von etwa 2 eV.

Ein Vergleich der unkorrigierten Meßwerte von Moers mit den Leitfähigkeitsmessungen von Pretzel (Pretzel 1962) zeigt oberhalb von 500 °C etwa die gleichen Werte, während bei tieferen Temperaturen die Werte von Moers kleiner sind. Zur Erklärung nahm Pretzel an, daß das von Moers untersuchte

Lithiumhydrid mit Lithiumoxid verunreinigt war. Pretzel untersuchte Lithiumhydrid-Einkristalle, reine Substanz und zwei mit MgH_2 dotierte Proben. Aus dem Einfluß der Dotierungen auf die Leitfähigkeit schloß Pretzel, daß im von ihm untersuchten Lithiumhydrid das Li^+ -Ion beweglicher sei. Die Diffusion des Lithiums erfolgt nach einem Kationen-Leerstellen-Mechanismus. Für den Platzwechsel der Leerstellen wurde aus dem Bereich, in dem die Leerstellenkonzentration V'_{Li} konstant ist, eine Aktivierungsenergie von 0,53 eV ermittelt.

Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Varotsos (Varotsos 1974) (mit Hilfe von Gleichstrom) an einem Einkristall von Pretzel ergab für die Leitfähigkeit zwischen 25 und 625 °C drei deutlich voneinander abgegrenzte Bereiche, einen Assoziations-, einen Fremdleitungs- und einen Eigenleitungsbereich. Ebenso wie Pretzel deutete Varotsos die Leitfähigkeit durch den Platzwechsel der Li^+ -Ionen über die Kationenleerstellen. Im Fremdleitungsbereich ist die Konzentration der Kationenleerstellen konstant, für die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Leerstellen erhält er genau wie Pretzel 0,53 eV. Im Assoziationsbereich ist die Leerstellenkonzentration durch die Assoziation der Kationen-Leerstellen V'_{Li} mit den substitutionell auf Kationenplätze eingebauten Mg^{2+} -Ionen Mg'_{Li} bestimmt. In diesem Bereich erhält er aus einer Arrhenius-Darstellung eine Energie von 0,95 eV. Im Eigenleitungsbereich ist die Konzentration der Leerstellen durch die thermische Fehlordnung bestimmt. Im Eigenleitungsbereich ergibt die Arrhenius-Darstellung eine Energie von 1,695 eV. Daraus berechnet Varotsos für die Erzeugung eines Schottky-Fehlstellenpaares eine Fehlordnungsenthalpie von $2 \cdot (1,695 - 0,53) = 2,33$ eV.

Ein Vergleich der Leitfähigkeitsmessungen von Varotsos gegenüber denen von Pretzel zeigt Unterschiede. Pretzel fand drei Bereiche erst bei einer MgH_2 -Konzentration von 0,1 Molprozent. Deshalb ist anzunehmen, daß es sich bei dem von Varotsos untersuchten Lithiumhydrid um eine Probe gehandelt hat, die MgH_2 in dieser Größenordnung enthielt. Die Absolutwerte der Leitfähigkeiten bei Varotsos liegen im gesamten Temperaturbereich um einen Faktor 2 bis 3 höher, selbst im Eigenleitungsbereich, in dem alle anderen Untersuchungen die gleichen Meßwerte ergaben.

Im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen ergab sich aus einer Kernresonanz-Messung an Lithiumhydrid von Funke und Richtering (Funke 1968), daß sich die H^- -Ionen in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C um einen Faktor 100 schneller bewegen als die Li^+ -Ionen. Funke und Richtering schlossen dies aus den unterschiedlichen Temperaturbereichen, die sie für die Verschmälerung der Absorptionslinienbreiten von ^7Li und ^1H fanden. Für den Platzwechsel der H^- -Ionen wurde aus einer Arrhenius-Darstellung eine Energie von $E_{\text{H}} = 0,95 \text{ eV}$ und für die Li^+ -Ionen eine von $E_{\text{Li}} = 1,25 \text{ eV}$ berechnet. Bei dem untersuchten Lithiumhydrid handelte es sich um käufliches Material, das bei Raumtemperatur längere Zeit der Luft ausgesetzt und deshalb möglicherweise mit Li_2O verunreinigt war.

Aus einer thermogravimetrischen Untersuchung des Isotopenaustauschs in Lithiumhydrid-Einkristallen (LiH in einer Atmosphäre aus Deuterium-Gas) erhielten Catlett et al. (Catlett 1973) übereinstimmend mit dem Wert von Funke und Richtering für den Diffusionsprozeß des Wasserstoffs in

Lithiumhydrid eine Aktivierungsenergie von etwa 1 eV. Auch die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten stimmen befriedigend überein (Funke D_H bei $465^\circ\text{C} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$, Catlett $D_H = (1,4-1,9) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

1.2.2.3 Fehlordnung im Lithiumhydrid

In Lithiumhydrid sind sowohl die Kationen Li^+ als auch die Anionen H^- beweglich; deshalb ist es zu vermuten, daß die Fehlordnung nach dem Schottky-Typ vorherrscht. Für das Gleichgewicht zwischen den Kationen-Leerstellen V_{Li}' und den Anionen-Leerstellen $V_{\text{H}}^\bullet$

$$0 = V_{\text{H}}^\bullet + V_{\text{Li}}' \quad (1.6)$$

gilt für kleine Fehlstellenkonzentrationen (ideal verdünnte Lösung)

$$[V_{\text{Li}}'] \cdot [V_{\text{H}}^\bullet] = K_{\text{S}} = K_{\text{S}}^0 \cdot \exp(-H_{\text{S}}/kt) \quad (1.7)$$

Dabei ist $[V_{\text{Li}}']$ bzw. $[V_{\text{H}}^\bullet]$ die Konzentration der Kationen- bzw. Anionenleerstellen und H_{S} die Enthalpie für die Erzeugung eines Schottky-Fehlstellenpaares nach (1.6). Da das Lithiumhydrid eine Abweichung von der Stöchiometrie aufweist, kommen zusätzlich zu den beiden genannten Gitterfehlern noch elektronische Defekte vor: wird der Partialdruck (Aktivität) des Wasserstoffs p_{H_2} über dem Lithiumhydrid verringert, kann die Wasserstoffaktivität in der festen Phase durch Verdampfen reduziert werden. Naheliegender ist dann die Bildung von zusätzlichen Anionen-Leerstellen und Elektronen

$$H_H = V_H^* + 1/2 H_2 + e' \quad (1.8)$$

Die Elektronen können entweder als F-Zentrum in der Anionen-Leerstelle eingefangen oder an Lithiumionen unter Bildung von neutralen Lithiumatomen Li_{Li}^0 gebunden werden. Für kleine Fehlerkonzentrationen gilt für das Gleichgewicht in (1.8)

$$[V_H^*] = K_1(T) / P_{H_2}^{1/2} \cdot [e'] \quad (1.9)$$

Da außer den "gebundenen" Elektronen noch Defektelektronen vorhanden sein können, muß man das Elektron-Defektelektron-Gleichgewicht (1.10) in Betracht ziehen.

$$[e'] \cdot [h'] = K_e(T) \quad (1.10)$$

Die Defektelektronen kann man sich als neutrale Wasserstoffatome auf einem Anionengitterplatz (H_H^0) veranschaulichen.

Bei einem Wasserstoffdruck, der kleiner ist als der Gleichgewichtsdruck über dem stöchiometrischen Lithiumhydrid

($P_{H_2} < P_{H_2}^0$), ist die Konzentration der Defektelektronen kleiner als die Konzentration der Elektronen. Wenn außerdem die Leerstellen die Majoritätsfehlstellen sind, d. h. $K_s > K_e$, kann in der Elektroneutralitätsbedingung

$$[V_H^*] + [h'] = [e'] + [V_{Li}^0] \quad (1.11)$$

die Defektelektronenkonzentration $[h']$ vernachlässigt werden.

Damit ergibt sich aus (1.11)

$$[v_H^*] = [e'] + [v_{Li}'] \quad (1.12)$$

Für die Konzentration der Anionen-Leerstellen erhält man aus Gl. (1.7), (1.9) und (1.12)

$$[v_H^*] = \left[\frac{K_1}{p_{H_2}^{1/2}} - K_s \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

und daraus mit (1.7) für die Konzentration der Kationen-Leerstellen

$$[v_{Li}'] = K_s \cdot \left[\frac{K_1}{p_{H_2}^{1/2}} - K_s \right]^{-1/2} \quad (1.14)$$

Wie man an den Gleichungen (1.13) und (1.14) sieht, hängen die Leerstellen-Konzentrationen im reinen Lithiumhydrid in einer komplizierten Weise vom Wasserstoffpartialdruck und über die Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur ab. Dabei ist bei der Ableitung der Gleichungen als Vereinfachung angenommen worden, daß die Konzentration der elektronischen Defekte klein gegenüber den Leerstellenkonzentrationen ist. Andernfalls würden $[v_H^*]$ und $[v_{Li}']$ zusätzlich noch von K_e abhängen.

Für den Platzwechsel von Ionen über die Leerstellen gilt für die Sprungfrequenz der Teilchen ν_T bei einer Sprungfrequenz der Leerstellen ν_V und einer Leerstellen-Konzentration $[v]$ die folgende Beziehung

$$\nu_T = \nu_V [v] \quad (1.15)$$

Aus einer Kernresonanz-Untersuchung kann die mittlere Sprungfrequenz des Wasserstoffs ν_H und des Lithiums ν_{Li} ermittelt und aus deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie abgeleitet werden.

Einigermaßen zuverlässig bekannt ist nur die aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Lithium-Leerstellen von 0,53 eV. Es ist einsehlich, daß eine Berechnung aller unbekannten Größen in dem Fehlordnungsgleichgewicht im reinen Lithiumhydrid nur aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von ν_T nicht möglich ist.

Einfachere Verhältnisse erhält man, wenn die Leerstellenkonzentration der Anionen oder der Kationen konstant ist. Für die Anionen-Leerstellen kann dies durch Zusatz von zweiwertigen Anionen mit der Konzentration x_O erreicht werden.

Dann gilt

$$\nu_H = x_O \cdot \nu_V(H) \quad (1.16)$$

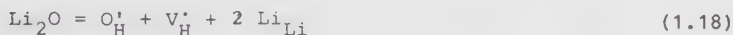
und entsprechend für ν_{Li} mit (1.7)

$$\nu_{Li} = \frac{K_S \cdot \nu_V(Li)}{x_O} \quad (1.17)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von ν_H und ν_{Li} läßt sich die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Anionenleerstellen $\nu_V(H)$ und die Schottky-Fehlordnungsenthalpie aus K_S bestimmen.

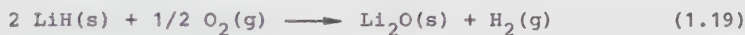
Als ein zweiwertiger Anionenzusatz bietet sich das O^{2-} -Ion als Li_2O an. Das O^{2-} -Ion besitzt einen Ionenradius von $r_O = 1,40 \text{ \AA}$ und ist damit fast genauso groß wie ein H^- -Ion im LiH

($r_H = 1,44 \text{ \AA}$). Wird O^{2-} substitutionell auf den H^- -Plätzen eingebaut, entstehen nach der folgenden Gleichung Anion-Leerstellen:



Der Einbau von Lithiumoxid kann durch die Reaktion von festem Lithiumhydrid mit Sauerstoff oder Wasser erreicht werden.

Bei der Reaktion mit O_2 bei höheren Temperaturen wird Li_2O und H_2 gebildet



Gegenüber dem Einbau von Li_2O durch die direkte Reaktion mit O_2 , die nur bei höheren Temperaturen stattfindet, bietet die Reaktion mit Wasser einige Vorteile. Bei Raumtemperatur reagiert das feste Lithiumhydrid mit Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxid an der Kristalloberfläche



Das gebildete Lithiumhydroxid schützt den Kristall vor weiterer Reaktion mit Wasser. Die Dicke der Lithiumhydroxidschicht beträgt nach Angaben von Montgomery (Montgomery 1973) bei Raumtemperatur etwa $30 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, wenn der Wassergehalt in der Gasphase einer relativen Feuchtigkeit von 10 Prozent entspricht. Bei höherem Wassergehalt von über 15 Prozent wird eine Schicht Lithiumhydroxid mit der Zusammensetzung $LiOH \cdot H_2O$ erzeugt.

Erst bei Temperaturen von etwa 200 °C reagiert das Lithiumhydroxid mit dem Lithiumhydrid weiter unter Bildung von Wasserstoff und Lithiumoxid (Myers 1974)



Da das Lithiumhydroxid bei Raumtemperatur eine definierte Dicke erreicht, ist der Gehalt durch die Kristallit-Größe des Lithiumhydrids bestimmt. Der Gehalt an Li_2O läßt sich durch eine volumetrische Bestimmung des bei der Reaktion (1.21) gebildeten Wasserstoffs abschätzen.

Die Kernresonanz-Untersuchung am festen Lithiumhydrid soll mit den folgenden Zielen durchgeführt werden:

1. Im reinen Lithiumhydrid soll der Einfluß der Wasserstoffaktivität auf den Platzwechsel der Ionen untersucht werden. Nach (1.9) würde man erwarten, daß ein kleinerer Wasserstoffpartialdruck eine Zunahme der Anionenleerstellenkonzentration $[\text{V}_\text{H}^\cdot]$ hervorruft und dadurch auch die Sprungfrequenz des Wasserstoffs vergrößert bzw. die des Lithiums verkleinert wird.
2. In einem mit bestimmter Konzentration an Li_2O dotierten Lithiumhydrid sollen die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der H^- -Ionen nach dem Leerstellenmechanismus und die Enthalpie für die Erzeugung eines Schottky-Fehlstellenpaares H_g ermittelt werden. Für diese Untersuchung muß zuerst sichergestellt werden, daß die durch Li_2O konstant gehaltene

Fehlstellenkonzentration $[V_H^\bullet]$ den Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes P_{H_2} überwiegt, dann nämlich ist die Voraussetzung der Gl. (1.17) bzw. (1.18) erfüllt.

2. Theoretische Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz

Die allgemeine Theorie der Kernresonanz ist quantenmechanischer Art. In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden nur die aus den verschiedenen Formalismen sich ergebenden Beziehungen zwischen den Meßgrößen und Platzwechselprozessen im Kristall zusammengefaßt. Da in dieser Arbeit nur die Absorptionslinienbreiten ΔH und die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 bestimmt werden, beschränkt sich die Zusammenfassung auf diese beiden Größen.

2.1 Allgemeines

Bei einer Kernresonanz-Untersuchung wird die Probe einem Magnetfeld der Größenordnung 10^4 Gauß ausgesetzt. Als Magnetfeldrichtung wurde vereinbarungsgemäß im kartesischen Koordinatensystem (x, y, z) die z -Richtung gewählt, damit ist $\vec{H}_0 = (0, 0, H_0)$.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem magnetischen Kernmoment $\vec{\mu}_I$ und einem Magnetfeld H_0 ist $(-\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_0)$. Der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ lautet mit der Beziehung $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \cdot \hat{I}_z \quad (2.1)$$

Dabei sind $\hat{I}_z$ die z -Komponente des Kernspinoperators $\hat{I}$, γ das magnetogyrische Verhältnis (eine für die betreffende Kernsorte charakteristische Konstante) und $\hbar = h/2\pi$ die Planck-Konstante.

Die Energieeigenwerte von $\mathcal{H}_0$ sind

$$E_m = - \gamma \hbar H_0 m \quad (2.2)$$

Die magnetische Quantenzahl m kann die $(2I + 1)$ Werte von $m = I, I - 1, \dots$ bis $m = -I$ durchlaufen. Die Energieniveaus sind also äquidistant, und je zwei benachbarte haben einen Abstand

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (2.3)$$

Das Kernspinsystem kann aus einem elektromagnetischen Wechselfeld der Frequenz ω_0 Energie absorbieren, wenn zwischen ω_0 und H_0 eine Resonanzbedingung der Form

$$\Delta E = h \cdot \nu_0 = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad \text{bzw.} \quad \omega_0 = \gamma \cdot H_0 \quad (2.4)$$

erfüllt ist.

Diese Gleichung (2.4) gilt genau genommen nur, wenn das Experiment am nackten Kern durchgeführt wird, da nur dann das am Kernort wirksame Feld identisch mit dem von außen angelegten Feld ist. In allen praktisch realisierbaren Fällen ist jedoch Gl. (2.4) zu modifizieren:

$$\omega_0 = \gamma \cdot (H_0 + \sum_i H_i) = \gamma \cdot H_{\text{eff}} \quad (2.5)$$

wobei H_i innere Magnetfelder verschiedenen Ursprungs sein können, deren absolute Stärke in diamagnetischen Substanzen von höchstens einigen Gauß klein gegenüber H_0 von etwa 10^4 Gauß ist. Da das effektive Magnetfeld H_{eff} von Kern zu Kern verschieden ist, wird experimentell durch die Überlagerung aller Einzelabsorptionen ein Absorptionssignal bestimmter

Breite beobachtet. Diese Breite spiegelt die Verteilung der lokalen Magnetfelder am Kernort wider.

In einem Gitter ohne jegliche Kernbewegung ist der Einfluß der lokalen Felder auf die Verbreiterung des Absorptionssignals am größten. Die in einem solchen Fall ermittelte bzw. errechnete Linienbreite wird "statische Linienbreite" genannt. In Kap. (2.2.1) werden verschiedene Wechselwirkungsarten behandelt, die auf die Resonanzfrequenz einen Einfluß haben und damit einen Beitrag zur statischen Linienbreite liefern. Bei erhöhter Temperatur zeigen die Kernresonanzsignale im allgemeinen eine Breitenabnahme, die von dem Platzwechsel der Ionen herrührt. Wie man aus der Beobachtung der Verschmälerung der Linienbreite die Platzwechselfrequenz der Teilchen ermittelt, ist in Kap. 2.3.1 erläutert.

Eine weitere Meßgröße ist außer der Linienbreite noch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Im folgenden wird die Definition dieser Größe gegeben und außerdem deren Bestimmungsmöglichkeit besprochen.

Im thermischen Gleichgewicht folgt die Besetzung der verschiedenen Kernenergieniveaus einer Boltzmann-Verteilung; demnach ist das Verhältnis der Anzahl der Kerne in zwei benachbarten Energieniveaus:

$$\frac{N_m}{N_{m+1}} = \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.6)$$

Der relative Überschuß beträgt

$$\frac{N_m - N_{m+1}}{N_{m+1}} = - \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.7)$$

wobei k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist. Auch bei den höchsten erreichbaren Magnetfeldern und nicht extrem tiefen Temperaturen ist $\Delta E/kT$ erst in der Größenordnung von 10^{-5} , deshalb gilt die durch die Reihenentwicklung gemachte Näherung sehr gut. Durch den kleinen Besetzungszahlenunterschied bildet sich in Magnetfeldrichtung eine Magnetisierung M_Z^0 aus.

Durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes mit der Resonanzfrequenz ω_0 senkrecht zum H_0 -Feld können Übergänge induziert werden. Damit verbunden ist eine Änderung der Magnetisierung M_Z . Aus diesem Nicht-Gleichgewichtszustand stellt sich beim Ausschalten des Wechselfeldes die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder ein. Die Geschwindigkeit, mit der sich die zur Zeit t vorhandene Magnetisierung $M_Z(t)$ mit der Zeit ändert, ist proportional zu $M_Z^0 - M_Z(t)$, wie es für Ausgleichsvorgänge charakteristisch ist:

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{1}{T_1} [M_Z^0 - M_Z(t)] \quad (2.8)$$

Die Proportionalitätskonstante $1/T_1$ hat die Dimension einer reziproken Zeit. Die Zeit T_1 wird als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet.

Als Lösung der Gl. (2.8) ergibt sich für die Magnetisierung M_Z eine einfache Zeitabhängigkeit der Form

$$M_Z^0 - M_Z(t) = \exp(-t/T_1) + \text{konstant} \quad (2.9)$$

Die Gl. (2.9) stellt deshalb die Bestimmungsgleichung für T_1 dar. Die Magnetisierung der Probe wird durch geeignete Hochfrequenz-Impulse zum Verschwinden bzw. in die entgegen-

gesetzte Richtung gebracht. Nach dieser Störung durch die Impulse stellt sich die Gleichgewichtsmagnetisierung mit der Zeitkonstante T_1 wieder ein (siehe Anhang 1).

Eine einfache Zeitabhängigkeit nach (2.9) ist im allgemeinen nur in einem System zu beobachten, in dem nur eine Sorte Kernspins vorhanden sind ("Ein-Spin-System") und in dem die Spin-Gitter-Relaxation durch die Kerndipol-Kerndipol-Wechselwirkung bestimmt wird. Dies gilt auch nur dann, wenn der Platzwechsel der Kerne unkorreliert ist.

In einem System, in dem verschiedene Kernsorten ein Kernmoment besitzen oder auch bei Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung, kann nur unter gewissen Bedingungen ein einfach exponentieller Verlauf der Magnetisierung erwartet werden.

Die Magnetisierung M_z ist mit den Besetzungszahlunterschieden der verschiedenen Kernenergieniveaus verbunden, deshalb ist T_1 mit den Übergängen zwischen diesen Energieniveaus verknüpft. Die theoretische Berechnung von T_1 geht deswegen von der quantenmechanischen Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Kern-Energieniveaus aus, die in einem statischen Magnetfeld H_0 vorhanden sind. Im folgenden werden die aus einer störungstheoretischen Behandlung sich ergebenden Zusammenhänge kurz zusammengefaßt.

Wenn $\hat{\mathcal{H}}_0$ der Hamiltonoperator des ungestörten Systems ist - gegeben durch die Wechselwirkung des Spinsystems mit dem von außen angelegten statischen Magnetfeld H_0 - und $\hat{\mathcal{H}}_1(t)$ eine zeitabhängige Störung darstellt, so läßt sich der Hamiltonoperator des Systems schreiben als

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1(t) \quad (2.10)$$

Der Störoperator $\hat{\mathcal{H}}_1(t)$, der durch verschiedene Wechselwirkungen im Spinsystem zustande kommt, kann im allgemeinen in die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_1(t) = \sum_i \hat{V}_i F_i(t) \quad (2.11)$$

umgewandelt werden. Dabei sind $\hat{V}_i$ zeitunabhängige Funktionen von Spinoperatoren, während $F_i(t)$ von den Ortskoordinaten und darüber von der Zeit abhängige Funktionen sind.

Für die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand m zum Zustand n ergibt sich aus der Störungstheorie ein Ausdruck der Form (Abragam 1961, Slichter 1963):

$$\overline{W_{mn}^i} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | \hat{V}_i | m \rangle|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F_i(t+\tau) \cdot F_i(t) \cdot e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.12)$$

Das Matricelement $\langle n | \hat{V}_i | m \rangle$ ^{*)} ist nur von Null verschieden, wenn zwischen dem Spinoperator $\hat{V}_i$ und den Kernspineigenfunktionen χ_m und χ_n gewisse Bedingungen erfüllt sind. Es bedeutet also, durch den Spinoperator werden nur bestimmte Kernenergieniveaus miteinander durch Übergänge verbunden. Die Ortsfunktionen der Störung $F_i(t)$ gehen in Gl. (2.12) in Form einer reellen Korrelationsfunktion $K_i(\tau)$ ein.

$$K_i(\tau) = \overline{F_i^*(t+\tau) \cdot F_i(t)} \quad (2.13)$$

* $\langle n | \hat{V}_i | m \rangle$ ist in der Schreibweise von Dirac die übliche Abkürzung für das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_m^* \hat{V}_i \chi_n d\tau$, wobei χ_m bzw. χ_n die zum Energiewert E_m bzw. E_n gehörende Kernspinfunktion ist. Die Werte für diese Integrale sind bekannt, wenn für $\hat{V}_i$ Spinoperatoren eingesetzt werden.

Wie üblich ist mit F^* die zu F konjugiert komplexe Funktion bezeichnet.

Die Korrelationsfunktion der Schwankung von $F_i(t)$ läßt sich in ihr Fourierspektrum zerlegen. Die Spektraldichte $J(\omega)$, d. h. die Amplitude, mit der die Frequenz ω in dem Schwankungsspektrum auftritt, ist die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion

$$J_i(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_i(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} \cdot d\tau \quad (2.14)$$

Daraus ergibt sich aus Gl. (2.12) für die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\overline{W_{mn}^{(i)}} = \frac{1}{2} \cdot |\langle n | V_i | m \rangle|^2 \cdot J_i(\omega_{mn}) \quad (2.15)$$

Neben den rein periodischen Prozessen im Gitter, wie den Gitterschwingungen, werden auch durch die statistischen von der Zeit abhängenden Prozesse (stochastische Prozesse), die von den Platzwechselprozessen im Gitter herrühren, Schwankungen der Ortsfunktionen $F_i(t)$ verursacht.

Das Schwankungsspektrum eines stochastischen Prozesses ist dadurch charakterisiert, daß die Amplitude der Schwankung zur Zeit t von derjenigen zur Zeit $(t-\tau)$ abhängt, wenn τ kleiner als eine bestimmte Zeit τ_c , die Korrelationszeit, ist. Für $\tau \gg \tau_c$ sind die Schwankungsamplituden voneinander unabhängig, also unkorreliert.

Wenn der Prozeß, der die Schwankung von $F(t)$ verursacht, außerdem noch stationär ist, wird die Korrelationsfunktion $K(\tau)$ nur von τ , aber nicht von t bestimmt. $K(\tau)$ strebt mit

wachsendem τ schnell gegen Null und hat seinen größten Wert bei $\tau = 0$: $K(0) = F(t)^2$.

Die Korrelationsfunktion wird durch die Art der Bewegung bestimmt und kann für viele stochastische Prozesse mit der Exponentialform

$$K(\tau) = K(0) \cdot \exp(-\tau/\tau_c) \quad (2.16)$$

angenähert werden.

Für die Spektraldichte ergibt sich damit nach (2.14)

$$J(\omega) = K(0) \cdot \frac{2 \cdot \tau_c}{1 + (\omega \cdot \tau_c)^2} \quad (2.17)$$

Die Korrelationsfunktion der "einfachen" Exponentialform gibt die Platzwechselprozesse in einem Kristallgitter nicht richtig wieder. In dieser Funktion kommt nur die Korrelationszeit τ_c als Parameter vor, damit werden die meisten verschiedenen Platzwechselmöglichkeiten im Gitter nicht berücksichtigt. Man kann sich leicht vorstellen, daß verschiedene Sprungweiten eines Elementarsprunges auch einen Einfluß auf die Korrelationsfunktion ausüben. In Kap. 2.4 werden die in der Literatur bekannten Korrelationsfunktionen, die die Platzwechselprozesse in einem Gitter besser betrachten, zusammengefaßt und diskutiert.

Aus der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit erhält man nur bei bekannter Art der Wechselwirkung durch die Berechnung der Spektraldichten Aussagen über die Korrelationszeit τ_c . Diese Zeit ist typisch für die zeitliche Änderung der Störung. Die Beziehung von τ_c zur Platzwechselfrequenz der Gitterbausteine bei einer Relaxation durch die Kerndipol-Dipol-

Wechselwirkung und zur Platzwechselfrequenz der Gitterfehler bei Relaxation durch die Quadrupol-Wechselwirkung bzw. chemische Verschiebung ist in Kap. 2.5 zusammengestellt.

In Kap. 2.3.2 sind die Ausdrücke für die Spin-Gitter-Relaxationszeit nach der Wechselwirkungsart zusammengefaßt.

2.2 Statische Wechselwirkungen

2.2.1 Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten im starren Gitter

Die magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen in einer Probe hat die Größenordnung von einigen Gauß. Deshalb stellt diese Wechselwirkung gegenüber der Energieaufspaltung durch die Wechselwirkung des Spinsystems mit dem statischen äußeren Magnetfeld H_0 von etwa 10^4 Gauß eine kleine Störung dar. Diese kleine Störung verursacht sowohl eine Verbreiterung der Kernenergieniveaus als auch durch ihre Zeitabhängigkeit Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus.

Für die Wechselwirkungsenergie E_{jk} zweier Kerndipole μ_{Ij} mit dem Spin I und μ_{Sk} mit dem Spin S , die sich im Abstand r_{jk} voneinander befinden, gilt:

$$E_{jk} = \frac{\vec{\mu}_{Ik} \cdot \vec{\mu}_{Sk}}{r_{jk}^3} - 3 \cdot \frac{(\vec{\mu}_{Ij} \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_{Sk} \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \quad (2.18)$$

Unter Verwendung der Operatorenschreibweise erhält man für die magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Kernspins I und S mit dem Drehimpulsoperator $\hat{I}$ bzw. $\hat{S}$ einen Hamiltonoperator der Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk} = \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r_{jk}^3} \left\{ \hat{I}_j \hat{S}_k - 3 \cdot \frac{(\hat{I}_k \cdot \vec{r}_{jk})(\hat{S}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right\} \quad (2.19)$$

Da in der Probe alle Kerne in Wechselwirkung treten, erhält man für den gesamten Hamiltonoperator für die dipolare Wechselwirkung durch die Summierung über alle Kerne k und j

$$\mathcal{H}_{cl} = \sum_{j < k} \mathcal{H}_{jk} \quad (2.20)$$

Um den Einfluß der "Störung" durch die Dipol-Wechselwirkung der Kerne auf die Lage und Besetzung der Kernenergieniveaus zu erkennen, ist es zweckmäßig, die Spinoperatoren $\hat{I}$ und $\hat{S}$ umzuformen in Operatoren, deren Wirkung auf die Kernspineigenfunktionen bekannt sind. Es sind die Operatoren $\hat{I}_+$, $\hat{I}_-$ und $\hat{I}_z$. Die Anwendung des Kernspinoperators $\hat{I}_z$ auf eine Kernspineigenfunktion χ_m ergibt deren Energieeigenwert E_m . Dagegen ergibt die Anwendung von I_+ bzw. I_- die Eigenfunktion mit dem nächsthöheren bzw. -niedrigeren Energieeigenwert; damit verbinden I_+ und I_- zwei benachbarte Energieniveaus durch Übergänge miteinander. Die Beziehung zwischen $\hat{I}_+$ bzw. $\hat{I}_-$ mit $\hat{I}_x$ und $\hat{I}_y$ besitzt die Form:

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y \quad (2.21)$$

Drückt man den Abstand r_{jk} außerdem noch in Polarkoordinaten (r, ϑ, φ) aus und benutzt (2.21), so läßt sich unter Berücksichtigung von (2.20) der gesamte Hamiltonoperator (2.19) in die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \sum_{j < k} \hbar^2 \gamma_I \gamma_S \left\{ \hat{A}^{jk} + \hat{B}^{jk} + \hat{C}^{jk} + \hat{D}^{jk} + \hat{E}^{jk} + \hat{F}^{jk} \right\} \quad (2.22)$$

umformen, dabei sind:

$$\hat{A}^{jk} = \hat{I}_z^j \hat{S}_z^k \cdot F_O^{jk}$$

$$\hat{B}^{jk} = -\frac{1}{4} (\hat{I}_+^j \hat{S}_-^k + \hat{I}_-^j \hat{S}_+^k) \cdot F_O^{jk}$$

$$\hat{C}^{jk} = -\frac{3}{2} (\hat{I}_z^j \hat{S}_+^k + \hat{I}_+^j \hat{S}_z^k) \cdot F_1^{jk}$$

$$\hat{D}^{jk} = -\frac{3}{2} (\hat{I}_z^j \hat{S}_-^k + \hat{I}_-^j \hat{S}_z^k) \cdot F_1^{jk*}$$

$$\hat{E}^{jk} = -\frac{3}{4} \hat{I}_+^j \hat{S}_+^k F_2^{jk}$$

$$\hat{F}^{jk} = -\frac{3}{4} \hat{I}_-^j \hat{S}_-^k F_2^{jk*}$$

$$F_O^{jk} = (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \cdot r_{jk}^{-3}$$

$$F_1^{jk} = \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot \exp(-i\varphi) \cdot r_{jk}^{-3}$$

$$F_2^{jk} = \sin^2 \vartheta \cdot \exp(-2i\varphi) \cdot r_{jk}^{-3}$$

und die F_i^{jk*} sind die konjugiert komplexen Funktionen zu F_i^{jk} .

Der Term $\hat{A}$ verursacht keinen Spinübergang, es besitzt eine Form wie für die Wechselwirkung zwischen den Kernspins mit dem statischen Magnetfeld H_O und beschreibt daher den Einfluß der statischen Felder der Kerndipole auf die Resonanzfrequenz.

Der Term B beschreibt die sogenannten Spinumklappprozesse (flip-flop), die für die Einstellung des Gleichgewichtes innerhalb des Spinsystems verantwortlich sind und bei denen zwei antiparallele Spins gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung umklappen. Im Falle der Wechselwirkung zwischen gleichen Spinsorten ($I = S$, $\gamma_I = \gamma_S$) bleibt die Gesamtenergie des Spinsystems durch die Umklapp-Prozesse unverändert, nur die Lebensdauer der Spinzustände wird begrenzt, und dadurch werden die Energieniveaus verbreitert.

Die Lebensdauer der Spinzustände wird auch durch die Terme $\hat{C}$, $\hat{D}$, $\hat{D}$ und $\hat{F}$ begrenzt, aber sie spielen im Falle eines starren Gitters wegen der fehlenden Zeitabhängigkeit der Dipol-Wechselwirkung ($J(\omega) = 0$) keine Rolle. In einem nicht starren Gitter werden die F_1^{jk} statistische Zeitfunktionen ($J(\omega) \neq 0$), und dadurch sind diese Terme für die Relaxation verantwortlich.

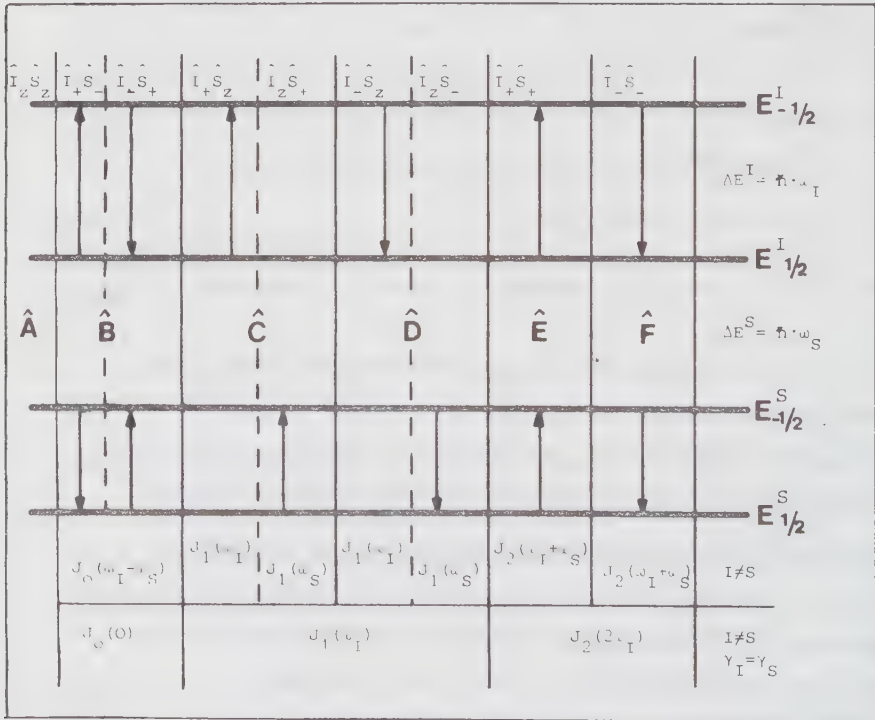


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Kernspin-Übergänge durch die Dipol-Wechselwirkung zwischen 2 Kernsorten I und S (beide mit einem Kernspin 1/2) und die zugehörigen Spektraldichten für den Fall $I \neq S$ und $I = S$.

Die Abb. 2.1 zeigt schematisch die Wirkung der Terme $\hat{B}$, $\hat{C}$, $\hat{D}$, $\hat{E}$ und $\hat{F}$ für die Spinübergänge in einem System, bestehend aus zwei Spinsorten I und S, beide mit einem Kernspin $1/2$. Eingezeichnet sind außerdem die für die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeit proportionalen Spektraldichten $J(\omega)$.

Durch die Veränderung der Resonanzfrequenzen der Kerne (Term $\hat{A}$) erhält man eine um die Larmorfrequenz ω_0 symmetrische Verteilung der Resonanzlinien. Wegen der geringen Aufspaltung der Linien beobachtet man ein Absorptionssignal bestimmter Breite. In einem starren Gitter wird die Absorptionslinie durch den "flip-flop"-Prozeß der gleichen Kernspinsorte mit $J(0)$ zusätzlich verbreitert. Der Verlauf des Absorptionssignals läßt sich theoretisch nicht ableiten, nur die Momente des Signals können berechnet werden.

Das 2. Moment $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ ist bei bekannter Linienformfunktion des Absorptionssignals $g(\omega)$ definiert durch:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \int (\omega - \omega_0)^2 \cdot g(\omega) \cdot d\omega$$

Für das 2. Moment des Absorptionssignals einer polykristallinen Probe, in der zwei verschiedene Kernsorten I und S mit einem Kernmoment vorhanden sind, gilt nach Van Vleck (Van Vleck 1948) für das starre Gitter die folgende Beziehung:

$$\langle \Delta\omega_d^2 \rangle_I = \frac{3}{5} \cdot \hbar^2 \cdot \gamma_I^4 \cdot I(I+1) \cdot \sum_i (r_i^{-6}) + \frac{4}{15} \cdot \hbar^2 \cdot \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot S(S+1) \cdot \sum_j (r_j^{-6}) \quad (2.23)$$

Der erste Term berücksichtigt die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernspins der Sorte I untereinander, während der zweite Term die Wechselwirkung der Spins I mit S beschreibt.

Die Summation $\sum_i (r_i^{-6})$ bzw. $\sum_j (r_j^{-6})$ erfolgt von einem Gitterpunkt der Teilchensorte I aus über die von I- bzw. S-Teilchen besetzten Gitterplätze. Diese sogenannte Gittersumme ist in der Literatur für verschiedene Gittertypen angegeben (Lösch 1957).

In dieser Arbeit wird die Absorptionslinie statt in Frequenzeinheiten (Hz) in Magnetfeldstärke (Gauß) angegeben. Diese beiden Größen sind durch die Beziehung $\omega = \gamma \cdot H$ verbunden. Das 2. Moment des starren Gitters wird mit M_2^O bezeichnet. Für eine gaußförmige Absorptionskurve besteht zwischen dem Wendepunktsabstand ΔH_w , einer experimentell leicht zugänglichen Größe, und dem 2. Moment der Zusammenhang:

$$\Delta H_w^O = 2\sqrt{M_2^O} \quad (2.24)$$

Die Berechnung der 2. Momente der Absorptionssignale im starren Gitter M_2^O für die untersuchten Substanzen Lithiumoxid und Lithiumhydrid ergibt nach (2.24) den Wendepunktsabstand ΔH_w^O , wenn man eine gaußförmige Linienform annimmt. Sowohl M_2^O und ΔH_w^O sind für die verschiedenen Kerne in Tabelle (2.1) zusammengestellt und mit dem experimentell bestimmten Wert verglichen.

Im Falle des ${}^7\text{Li}$ in Li_2O wurde durch die zusätzliche Berücksichtigung von ${}^6\text{Li}$ (7,4 Prozent) für M_2^O ein Wert von 14,3 Gauß berechnet.

Tabelle 2.1: Vergleich zwischen experimentellen und berechneten statischen Linienbreiten in LiH und Li₂O

Substanz	Meßkern	M_2^O (Gauß ²)	ΔH_w^O (Gauß)	ΔH_w^O (25°C) experimentell
Li ₂ O	⁷ Li	14,2	7,5	(10 ± 0,5)
LiH	⁷ Li	21,3	9,2	(9,5 ± 0,5)
LiH	¹ H	19,9	8,9	(10 ± 0,5)

Die experimentell ermittelten Werte stimmen mit den berechneten befriedigend überein. Die größere Abweichung am Li₂O könnte den Grund in der Linienform haben, die nicht ganz gaußförmig ist.

2.2.2 Statische Quadrupol-Wechselwirkung

Quadrupoleffekte treten auf infolge der Wechselwirkung zwischen dem Gradienten des innerkristallinen elektrischen Feldes - hier und im folgenden kurz mit EFG bezeichnet - und den elektrischen Quadrupolmomenten der Kerne. Die Wechselwirkung bewirkt eine Verschiebung der ohne diese Störung äquidistanten Kernenergieniveaus. Dies ist in Abb. 2.2 schematisch für einen Kern mit $I = 3/2$ und ein elektrisches Feld mit axialer Symmetrie wiedergegeben. Unter der Darstellung der Kernenergieniveaus befindet sich die der zugehörigen Übergangsfrequenzen (Cohen 1957).

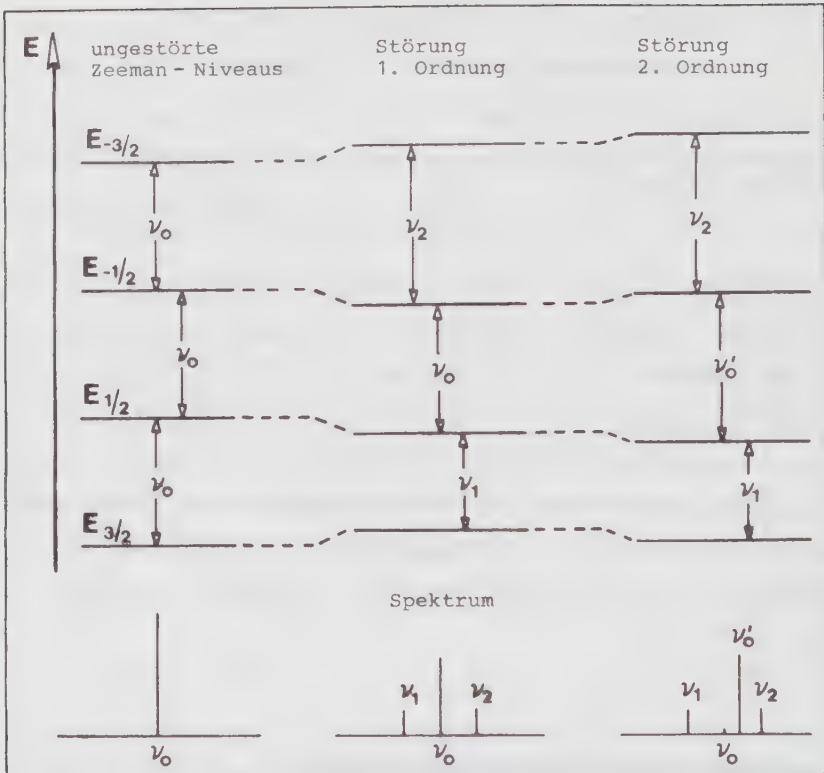


Abb. 2.2: Zeeman-Energieniveaus und Spektrum für einen Atomkern mit $I = 3/2$ im ungestörten Fall und bei Vorliegen eines Quadrupol-Effektes erster und zweiter Ordnung (schematisch).

In erster Näherung werden nur die Übergangsfrequenzen zwischen den mit $m = 3/2$ und $m = 1/2$ sowie den mit $m = -3/2$ und $m = -1/2$ bezeichneten Niveaus, die sogenannten Satellitenlinien, betroffen. Dabei ist die Frequenzverschiebung $(\nu_2 - \nu_0) = (\nu_0 - \nu_1) = \nu^Q$ proportional dem am Kernort wirkenden EFG.

Bei stärkerer Wechselwirkung, die durch eine Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden kann, wird auch die Lage der Zentrallinie (Übergang zwischen Niveau mit $m = 1/2$ und $m = -1/2$) verändert.

In idealen kubischen Gittern verschwindet der EFG an den Kernorten aus Symmetriegründen. In realen, polykristallinen Substanzen mit kubischer Gitterstruktur treten durch Gitterfehler elektrische Wechselwirkungen geringen Ausmaßes auf; sie sind in der Regel durch eine Störungsrechnung 1. Ordnung zu beschreiben. Eine quantitative Abschätzung der Quadrupol-Wechselwirkung durch Gitterfehler erfordert ein Modell für den Einfluß der Gitterfehler auf die Ladungsverteilung im Kristall. Das einfachste Modell bilden für die Ionenkristalle Punktladungen an Stelle der Leerstellen, Zwischengitterionen oder substitutionell eingebauten Fremdionen, deren Wertigkeit von der des Grundgitters abweicht. Dieses Modell reicht für die Beschreibung der Quadrupol-Wechselwirkung nicht aus. Eine ausführliche Darstellung statischer Quadrupol-Effekte geben Kanert und Mehring (Kanert 1971).

Für die Abschätzung des Einflusses der Quadrupol-Wechselwirkung auf die statische Linienbreite ist jedoch das Ergebnis des einfachen Punktladungsmodells von Cohen und Reif (Cohen 1957) ausreichend.

Die statische Wechselwirkung zwischen einer räumlich fixierten punktförmigen äußeren Elementarladung und dem Quadrupolmoment Q (in cm^2) eines Atomkernes kann leicht berechnet werden. Bei einem Abstandsvektor $\vec{r}$ von Kern und Ladung und dem Winkel ϑ zwischen $\vec{r}$ und der Richtung des äußeren Magnetfeldes ergibt sich

$$V^Q = \frac{3}{2} \cdot \frac{eQ}{I(2I-1)} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{e}{r^3} \cdot (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (2.25)$$

Im Kristall wird diese Wechselwirkung durch die Elektronenhülle des den Kern enthaltenden Ions verändert, wobei dem Modell entsprechend die Punktladung nicht von der Elektronenhülle beeinflusst werden soll. Die Veränderung wird üblicherweise in Form eines Faktors $(1 + \gamma_\infty)$ angegeben.

γ_∞ ist der sogenannte Sternheimer-Faktor (Sternheimer 1950). Der Faktor $(1 + \gamma_\infty)$ nimmt für leicht polarisierbare Ionen erhebliche Werte an (Sternheimer 1950, Cohen 1957 und Weiss 1972). Der Einfluß des Kristalls außerhalb der Elektronenhülle auf den Feldgradienten kann durch einen Polarisationsfaktor $p = (2\epsilon + 3)/5\epsilon$ berücksichtigt werden (ϵ : Dielektrizitätskonstante).

Aus dem Punktladungsmodell erhalten Cohen und Reif für die Satellitenlinien eine Verteilungsfunktion, deren Form bei kleinen Dotierungskonzentrationen durch eine Lorentzfunktion und bei großen Dotierungskonzentrationen durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann. Die Halbwertsbreite ist durch das Produkt von Molenbruch der Fehlstellen x_f und der größten möglichen Verschiebung $V^Q(\max)$ (nach Gl. 2.25) gegeben. $V^Q(\max)$ tritt für solche Kerne auf, die einer Fehlstelle unmittelbar benachbart sind (Abstand a) und deren Abstandsvektor a parallel zur Magnetfeldrichtung ist ($\vartheta = 0$). Nimmt man ^7Li in Li_2O als Beispiel, erhält man für die Kationen-Leerstelle mit

$$Q = 4,26 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2 \quad (\text{Docken 1974})$$

$$a = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 + \gamma_{\infty} = 0,729 \quad (\text{Weiss 1972})$$

$$p = 0,47 \quad (\text{aus } \mathcal{E} = 8,8 \text{ (Gast 1959)})$$

für $\nu^Q_{(\text{max})} = 41 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. Bei einer Leerstellenkonzentration von $x_V = 10^{-2}$ ergibt sich demnach für die Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion für die Satellitenlinien ein Wert von $410 \text{ sec}^{-1} \hat{=} 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Gauß}$.

Aus der Berechnung der statischen Linienbreite durch die Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung hatte sich ein Wert $\Delta H_W^O = 7,5 \text{ Gauß}$ ergeben (siehe Tabelle 2.1). Es ist deshalb anzunehmen, daß im starren Gitter im Falle von ^7Li in Li_2O die Linienbreite hauptsächlich durch die Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt ist.

2.2.3 "Chemische Verschiebung"

Die Wechselwirkung zwischen den Kernen und den Hüllenelektronen eines Atoms, Ions oder Moleküls führt zu einer geringen Verschiebung der Kernresonanzfrequenz gegenüber der theoretischen nach Gl. (2.2) gegebenen Frequenz.

Die als "chemische Verschiebung" bezeichnete Abweichung der Resonanzfrequenz eines Kernes vom theoretischen, allein durch H_O bestimmten Wert, hat ihre Ursache in dem zusätzlichen Magnetfeld, das von den Bahnmomenten der Elektronenhülle am Kern hervorgerufen wird. In einem äußeren Magnetfeld rotiert die Elektronenhülle als Ganzes mit einer dem Magnet-

feld proportionalen Rotationsfrequenz. Der dadurch bewirkte Kreisstrom ruft am Kern ein schwaches Magnetfeld hervor, das der Rotationsfrequenz und damit dem äußeren Feld proportional, aber letzterem entgegengesetzt gerichtet ist, es also abschirmt.

Ist σ die Proportionalitätskonstante, dann ist das Feld am Kern $H_1 = (1 - \sigma) H_0$, und die Resonanzfrequenz ω_0 unterscheidet sich vom unbeeinflussten Kern um $-\sigma \cdot \omega_0$.

Da das zusätzliche Feld nur von der Struktur der Elektronenhüllen abhängt und für alle Kerne mit gleicher elektronischer Umgebung gleich ist, kann man aus der chemischen Verschiebung Aufschlüsse über die Elektronenhülle und damit über die chemische Bindung gewinnen.

In einem idealen fehlerlosen kubischen Ionenkristall ist die Umgebung aller Ionen identisch. Die chemische Verschiebung verursacht in diesem Fall die gleiche Veränderung der Resonanzfrequenz aller Kerne. Das Vorhandensein von Gitterfehlern stellt aber für die Ionen in der Nachbarschaft dieser Fehler eine andere Umgebung dar, dadurch besitzen sie eine andere Resonanzfrequenz. Dieser Effekt ist im allgemeinen in einem starren Gitter klein gegenüber der durch die Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung verursachten statischen Linienbreite und ist deshalb schwer zu bestimmen. Der Platzwechsel der Gitterfehler verursacht eine Zeitabhängigkeit der als chemische Verschiebung bezeichneten zusätzlichen inneren Magnetfelder und kann über die Wechselwirkung mit den Kerndipolen Übergänge zwischen den Kernenergieniveaus bewirken.

2.3 Dynamische Wechselwirkung

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen, die die Meßgrößen mit den Platzwechselprozessen verknüpfen, zusammengestellt werden.

2.3.1 Bewegungsverschmälierung

Bei erhöhter Temperatur zeigt die Absorptionslinie des Kernresonanzsignals eine Breitenabnahme. Dies hängt damit zusammen, daß die Gitterbausteine in einem realen Kristall mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße thermische Bewegungen ausführen, die mit Platzwechseln der Teilchen verbunden sind.

Die beobachtete Verschmälierung der Linien wird dadurch bewirkt, daß die Kerne während der Lebensdauer ihrer Kernspinzustände an Orte mit verschiedenen lokalen Magnetfeldern gelangen. Das von einem Kern wahrgenommene effektive Lokalfeld $H_{\text{eff}}^{\text{lok}}$ kann man sich aus einer Mittelung über alle während der Kernspinlebensdauer wahrgenommenen Felder entstanden denken. Da diese Verteilungsfunktion symmetrisch zu H_0 ist, wird die mittlere quadratische Abweichung $\overline{(H_0 - H_{\text{eff}}^{\text{lok}})^2}$ umso kleiner, je größer die Zahl der verschiedenen, während der Kernspinlebensdauer erfahrenden Felder ist. Die Dispersion der Signale $\overline{(H - H_0)^2}$ wird also kleiner, die Linie schmaler. Diesen bei erhöhten Temperaturen auftretenden Vorgang bezeichnet man nach Bloembergen, Purcell und Pound (Bloembergen 1947) - im folgenden mit BPP bezeichnet - als Bewegungsverschmälierung. Zwischen der Korrelationszeit τ_c und dem Wendepunktsabstand des gemessenen Absorptionssignals ΔH_w ergibt sich aus der Beziehung von BPP im Bereich der Linienverschmälierung der Ausdruck der Form:

$$\tau_c = \frac{a \cdot b}{2 \cdot \gamma \cdot \Delta H_w} \cdot \tan \left[\frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{a^2 b^2} \cdot \frac{\Delta H_w^2}{M_2^O} \right] \quad (2.26)$$

wobei M_2^O das experimentell bestimmte 2. Moment im starren Gitter und das Produkt $a \cdot b$ eine von der Linienform abhängige Größe ist. Für eine Linie der Lorentzform ist das Produkt $a \cdot b$ gleich 1,15, während es für die Gauß-Form 2,0 beträgt. Speziell für eine gaußförmige Absorptionslinie im starren Gitter ergibt sich mit Gl. (2.24) aus Gl. (2.26) der Ausdruck der Form

$$\tau_c = \frac{a \cdot b}{\gamma \cdot \Delta H_w} \cdot \tan \left[\frac{2 \pi}{a^2 b^2} \left(\frac{\Delta H_w}{\Delta H_w^O} \right)^2 \right] \quad (2.27)$$

Die Gleichung (2.27) kann nur für die Auswertung in einem Ein-Spin-System wie ^7Li in Li_2O verwendet werden. Für das Zwei-Spin-System LiH erfolgt die Auswertung der ^1H - und ^7Li -Linienverschmälerung durch eine in Anlehnung an (2.27) modifizierte Formel (Funke 1968).

2.3.2 Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation ist mit den Übergängen zwischen den in einem Magnetfeld vorhandenen Kernenergieniveaus verknüpft. Wenn die Besetzungszahlen der verschiedenen Kernenergieniveaus durch eine Boltzmannverteilung beschrieben werden können, dann kann man dem Spinsystem eine bestimmte Temperatur - die sogenannte "Spin-Temperatur" - zuordnen. Befindet sich das gesamte System, das Spinsystem und das "Gitter" ^{*}, mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht, so entsprechen die Spin-Temperaturen der "Temperatur des Gitters" $T(L)$.

Bei der T_1 -Messung an einer Kernspinsorte I werden Hochfrequenz-Impulse mit der Larmorfrequenz ω_I auf das System eingestrahlt, dadurch wird nur die Besetzung der Kernenergieniveaus vom Spin I verändert. Das bedeutet, daß die Spin-Temperatur $T(I)$ nicht mehr der des Gitters entspricht. Durch Relaxationsvorgänge - die sogenannte Spin-Gitter-Relaxation - wird die Spin-Temperatur durch die Energieübertragung an das Gitter wieder der Gitter-Temperatur angeglichen.

Wenn bei der Relaxation eine bestimmte Spin-Temperatur existiert, folgt der zeitliche Verlauf der Magnetisierung in Magnetfeldrichtung einem Zeitgesetz erster Ordnung. Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate gilt dann die folgende Beziehung (Abragam 1961, Slichter 1963)

^{*}

Als "Gitter" werden alle Freiheitsgrade des gesamten Systems außer denen des Kernspins bezeichnet. Dadurch stellt sich das Gitter gegenüber dem Spinsystem als unendlich großes Wärmebad dar.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \quad (2.28)$$

wobei mit W_{mn} wie üblich die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den mit den magnetischen Quantenzahlen m bzw. n bezeichneten Kernenergieniveaus E_m bzw. E_n ist.

Während die statischen Komponenten der innerkristallinen Magnetfelder bzw. elektrischen Feldgradienten (EFG), die parallel zum äußeren Magnetfeld liegen, eine Verbreiterung der Absorptionslinien bewirken, so bestimmen deren zeitabhängige Anteile der zum äußeren Magnetfeld senkrechten Komponenten die Spin-Gitter-Relaxationszeit. Ein Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation kommt zustande, wenn die Schwankung der inneren Magnetfelder bzw. EFG Frequenzen enthalten, die in der Nähe der Larmorfrequenz des untersuchten Kernes liegen. Die Wechselwirkung zwischen den Kerndipolen liefert einen maximalen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation in einem Bereich, in dem die Platzwechselfrequenz der Gitterbausteine ν_T in etwa der Larmorfrequenz entspricht. Demgegenüber findet man bei der Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung bzw. durch die "chemische Verschiebung", die durch den Platzwechsel von Gitterfehlern ν_f verursacht wird, den maximalen Beitrag dort, wo ν_f in etwa der Larmorfrequenz entspricht.

Im folgenden Kapitel wird die Relaxation durch die Wechselwirkung der Kerndipole besprochen. Daran anschließend wird die Relaxation aufgrund von Quadrupol-Wechselwirkung und durch die chemische Verschiebung behandelt. Die drei Relaxationsmechanismen können in den untersuchten Substanzen eine Rolle spielen.

2.3.2.1 Spin-Gitter-Relaxation durch die magnetische Wechselwirkung der Kerndipole

a) Relaxation in einem "Ein-Spin-System"

Aus der allgemeinen Relaxationstheorie ergibt sich bei reiner Dipol-Wechselwirkung zwischen Kernen der gleichen Sorte I, für die Relaxationsrate $(1/T_1^I)_d$ die folgende Beziehung (Abragam 1961):

$$\left(\frac{1}{T_1^I}\right)_d = \frac{3}{2} \cdot \gamma_I^4 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \cdot [J_1(\omega_I) + J_2(2\omega_I)] \quad (2.29)$$

Dabei bedeuten wie üblich γ_I das magnetogyrische Verhältnis und I die Kernspinquantenzahl der Kernsorte I. $J_1(\omega_I)$ und $J_2(2\omega_I)$ sind die Spektraldichten bei der Larmorfrequenz ω_I bzw. $2 \cdot \omega_I$ (siehe Abb. 2.1).

Zu der Spektraldichtefunktion $J_1(\omega)$ bzw. $J_2(\omega)$ gehört die Korrelationsfunktion der in Gl. (2.22) mit F_1^{jk} bzw. F_2^{jk} bezeichneten Ortsfunktion. Nimmt man für die Korrelationsfunktion die einfache Exponentialform an, so gilt für die Spektraldichte $J_1(\omega)$ wie oben in Gl. (2.17):

$$J_1(\omega) = K_1(0) \cdot \frac{2 \cdot \tau_c}{1 + (\omega \cdot \tau_c)^2}$$

wobei τ_c die für die Relativbewegung der Spins I untereinander typische Korrelationszeit ist.

Für $K_1(0)$ ergibt sich aus Gl. (2.22)

$$K_1(0) = \overline{F_1^{jk*} \cdot F_1^{jk}} \\ = \sum_{j < k} \frac{\{\sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot \exp(i\varphi)\} \cdot \{\sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot \exp(-i\varphi)\}}{r_{jk}^6}$$

r_{jk} bezeichnet die diskreten Abstände der Teilchen j und k in einem Kristallgitter. Die Winkel ϑ und φ können in einer polykristallinen Substanz jeden beliebigen Wert zwischen 0 und π für ϑ und 0 und 2π für φ annehmen. Die Mittelung über die Winkel ϑ und φ ergibt den Wert $2/15$. Damit ist

$$K_1(0) = 2/15 \cdot \sum_{j < k} (r_{jk}^{-6})$$

Entsprechend erhält man

$$K_0(0) = 12/15 \cdot \sum_{j < k} (r_{jk}^{-6})$$

und

$$K_2(0) = 8/15 \cdot \sum_{j < k} (r_{jk}^{-6})$$

Die Spektraldichtefunktionen $J_i(\omega)$ verhalten sich demnach wie

$$J_0(\omega) : J_1(\omega) : J_2(\omega) = 6:1:4 \quad (2.30)$$

Die Gittersumme $\sum_{j < k} (r_{jk}^{-6})$ für die untersuchten Substanzen Lithiumoxid und Lithiumhydrid sind in der Tabelle 2.2 in Einheiten der Gitterkonstante d als z/d^6 angegeben.

Tabelle 2.2: Die Gittersumme $\sum_{j \neq k} (r_{jk}^{-6})$ für Li_2O und LiH , angegeben in Einheiten der Gitterkonstante d als Z/d^6 (Lösche 1957)

Substanz	j-k	Z
Lithiumoxid	Li-Li	537,7
Lithiumhydrid	Li-Li bzw. H-H	115,6
	H-Li bzw. Li-H	422,1

Für die Spektraldichte $J_1(\omega)$ ergibt sich für den Fall, daß nur die "normalen" Gitterplätze besetzt sind, d. h. der Platzwechsel nur über normale Gitterplätze erfolgt, der Ausdruck:

$$J_1(\omega) = C \frac{2 \cdot \tau_c}{1 + (\omega \cdot \tau_c)^2} \quad (2.31)$$

mit $C = \frac{2}{15} \cdot \frac{Z}{d^6} \cdot f_i$

f_i gibt die relative Häufigkeit des betrachteten Isotops an. Für die Berechnung der Gittersumme der ${}^7\text{Li}$ -Kerne mit einer relativen Isotopenhäufigkeit von 92,6 Prozent, ist $f_i = 0,926$.

b) Relaxation in einem "Zwei-Spin-System"

In einem Kristall, in dem zwei Kernsorten I und S mit einem Kernspin vorhanden sind, muß man neben Gl. (2.29), die nur den Relaxationsbeitrag durch die Wechselwirkung zwischen Kernen der gleichen Sorte berücksichtigt, noch zusätzlich einen Beitrag betrachten, der durch die Wechselwirkung der Kern-

dipole der Sorte I und S verursacht wird.

Für die Relaxation durch die Wechselwirkung zwischen Kernen verschiedener Sorten ergibt sich für die Relaxationsrate des Spins I $(1/T_1^{II})_d$ die folgende Beziehung (Abragam 1961):

$$\left(\frac{1}{T_1^{II}} \right)_d = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1'(\omega_I) + \frac{3}{4} J_2'(\omega_I + \omega_S) \right\} \quad (2.32)$$

Das Zustandekommen der einzelnen Spektraldichten in Gl. (2.32) läßt sich durch die Betrachtung der Abb. 2.1 verstehen. Die Spektraldichten $J_1'(\omega)$ besitzen die gleiche Funktionsform wie (2.30), wenn man für die Korrelationsfunktionen die gleiche Form annimmt, nur bedeutet hierbei τ_c' die Korrelationszeit für die relative Bewegung der Kernspinsorten I und S. Die Relaxation in einem "Zwei-Spin-System" bei der Messung der Spin-Gitter-Relaxation am Kernspin Sorte I ist schematisch in Abb. 2.3 dargestellt. Die Einstrahlung von ω_I bewirkt eine Störung der Besetzung der Kernenergieniveaus am Kernspin I. Durch die Wechselwirkung der beiden Kernsorten I und S wird bei der Relaxation des Kernspins I nicht die gesamte Energie an das Gitter übertragen. Das heißt, von dem durch $(1/T_1^{II})^*$ charakterisierten Relaxationsbeitrag wird ein Teil, der in Gl. (2.32) den Spektraldichten $J_0'(\omega_I - \omega_S)$ und $J_2'(\omega_I + \omega_S)$

* Die verschiedenen Relaxationsbeiträge in einem "Zwei-Spin-System", bestehend aus der Kernspinsorte I und Kernspinsorte S, werden nach Abragam (Abragam 1961) folgendermaßen gekennzeichnet:
Nur mit dem Index I bzw. nur mit dem Index S, als $(1/T_1^I)_d$ bzw. $(1/T_1^S)_d$, wird der durch die Wechselwirkung von Kerndipolen der gleichen Sorte verursachte Relaxationsbeitrag bezeichnet.
Mit dem Index II bzw. SS wird der Relaxationsbeitrag gekennzeichnet, der durch die Wechselwirkung der verschiedenen Kernsorten I und S verursacht wird. Der Anteil von $(1/T_1^{II})$ bzw. $(1/T_1^{SS})$, der eine Übertragung von Energie auf das andere Spinsystem bewirkt, wird mit dem Index IS bzw. SI bezeichnet. Dabei bedeutet SI den bei der Relaxation des Spins I auf das Kernspinsystem S übertragenden Anteil.

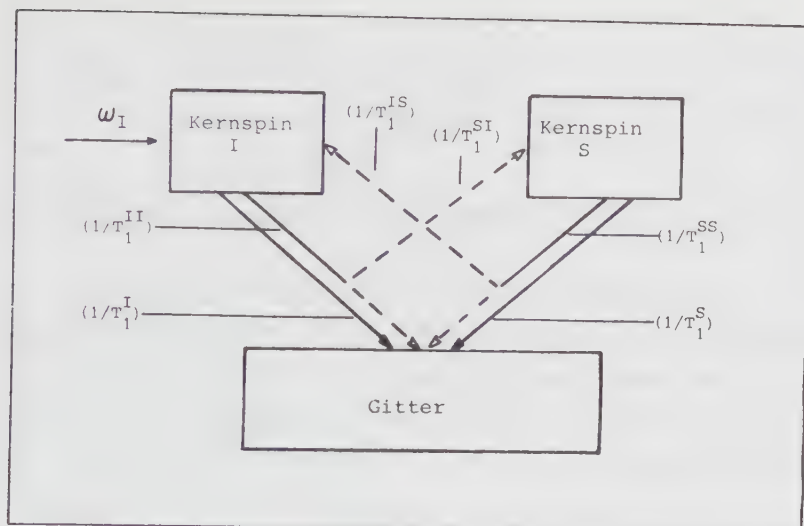


Abb. 2.3: Spin-Gitter-Relaxation durch die Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kerndipolen in einem "Zwei-Spin-System" (schematisch)

proportional ist, dem anderen Spinsystem zugeführt. Dadurch werden die Besetzungszahlen der Kernenergieniveaus des Spins S auch aus dem Gleichgewicht gebracht.

Neben den beiden Relaxationsraten $(1/T_1^I)$ und $(1/T_1^{II})$ nach Gl. (2.29) bzw. (2.32) muß man in einem "Zwei-Spin-System" einige andere Relaxationsbeiträge berücksichtigen; für diese gelten nach Abragam (Abragam 1961) die folgenden Beziehungen:

$$(a) \quad (1/T_1^I)_d = \frac{3}{2} \cdot \gamma_I^4 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \cdot \{ J_1(\omega_I) + J_2(2\omega_I) \}$$

$$(b) \quad (1/T_1^{II})_d = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \left\{ \frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1'(\omega_I) + \frac{3}{4} J_2'(\omega_I + \omega_S) \right\}$$

$$(c) \quad (1/T_1^{IS})_d = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \left\{ -\frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_2'(\omega_I + \omega_S) \right\}$$

$$(d) \quad (1/T_1^S)_d = \frac{3}{2} \cdot \gamma_S^4 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \cdot \left\{ J_1''(\omega_S) + J_2''(2\omega_S) \right\} \quad (2.33)$$

$$(e) \quad (1/T_1^{SS})_d = \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \cdot \left\{ \frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1'(\omega_S) \right. \\ \left. + \frac{3}{4} J_2'(\omega_I + \omega_S) \right\}$$

$$(f) \quad (1/T_1^{SI})_d = \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \cdot \left\{ -\frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + J_2'(\omega_I + \omega_S) \right\}$$

Wenn man die Magnetisierung der Kerne der Sorte I in Magnetfeldrichtung der Einfachheit halber mit I_z (entsprechend für die Kerne der Sorte S mit S_z) bezeichnet und mit I_z^O bzw. S_z^O die Gleichgewichtsmagnetisierung, dann gilt für die zeitliche Änderung von I_z bzw. S_z die folgende Beziehung:

$$\frac{dI_z}{dt} = - \left[\frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}} \right] \cdot (I_z - I_z^O) - \frac{1}{T_1^{IS}} \cdot (S_z - S_z^O) \quad (2.34a)$$

$$\frac{dS_z}{dt} = - \left[\frac{1}{T_1^S} + \frac{1}{T_1^{SS}} \right] \cdot (S_z - S_z^O) - \frac{1}{T_1^{SI}} \cdot (I_z - I_z^O) \quad (2.34b)$$

Eine solche Kopplung zwischen den beiden Spin-Systemen kann nur durch die Dipol-Wechselwirkung der beiden Kernarten verursacht werden. Sie kommt zum Ausdruck in den beiden "Kreuzrelaxationstermen" $1/T_1^{IS}$ und $1/T_1^{SI}$. Jeder andere Relaxationsmechanismus (Quadrupol, chemische Verschiebung) ergibt nur einen zusätzlichen Beitrag in den jeweils ersten Termen der Gl. (2.34a) bzw. (2.34b).

Die allgemeine Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen (2.33) ist für den zeitlichen Verlauf von I_z bzw. S_z durch die Summe von zwei Exponentialtermen gegeben.

Für die Zeitabhängigkeit von I_z und S_z nach einem 180° -Impuls (s. Anhang 1) mit der Larmorfrequenz ω_I ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$\frac{I_z - I_z^O}{I_z^O} = \lambda_1 \cdot \exp(-\delta_1 t) - \lambda_2 \cdot \exp(-\delta_2 t) \quad (2.35a)$$

und

$$-\frac{S_z - S_z^O}{I_z^O} = \lambda_3 \cdot \exp(-\delta_3 t) - \lambda_4 \cdot \exp(-\delta_4 t) \quad (2.35b)$$

Die Koeffizienten λ sowie die Exponenten δ hängen in einer komplizierten Weise von den Relaxationsraten in der Gl. (2.33) ab:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\frac{a-d}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{a-d}{2}\right)^2 + bc}}{\sqrt{\left(\frac{a-d}{2}\right)^2 + bc}}$$

$$\delta_{1,2} = \frac{a+d}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{a-d}{2}\right)^2 + bc}$$

$$\lambda_{3,4} = \frac{c}{\sqrt{\left(\frac{a-d}{2}\right)^2 + bc}}$$

$$\delta_{3,4} = \frac{a+d}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{a-d}{2}\right)^2 + bc}$$

mit den Abkürzungen $a = (1/T_1^I) + (1/T_1^{II})$

$$b = (1/T_1^{IS})$$

$$c = (1/T_1^{SI})$$

$$d = (1/T_1^S) + (1/T_1^{SS})$$

Bei der Anregung durch einen 180° -Impuls mit der Larmorfrequenz ω_I gilt für die Anfangsbedingung ($t=0$), $(I_z - I_z^O) = -2 \cdot I_z^O$ und $(S_z - S_z^O) = 0$. In Abb. 2.4 ist der zeitliche Verlauf von I_z und S_z für diese Anfangsbedingung schematisch dargestellt.

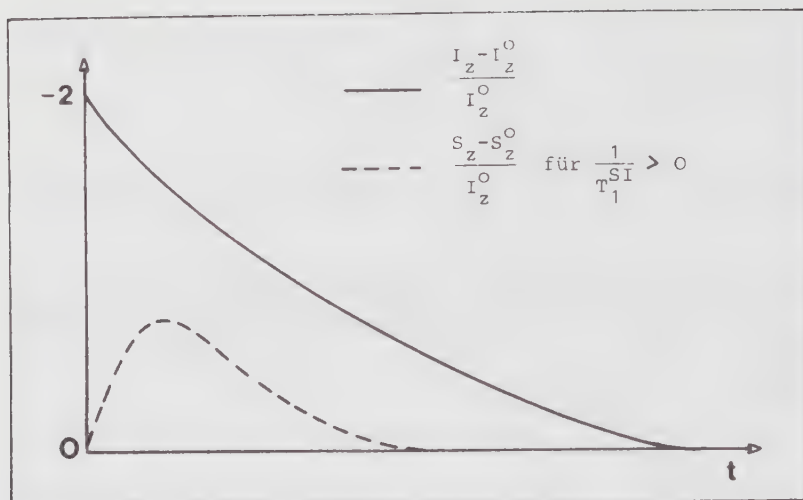


Abb. 2.4: Zeitabhängigkeit der Magnetisierung I_z bzw. S_z nach Gl. (2.34a) bzw. Gl. (2.34b) (schematisch)

In der Gl. (2.35a), die den zeitlichen Verlauf von I_z beschreibt, hängen die einzelnen Relaxationsraten der Gl. (2.33) in einer komplizierten Weise zusammen. Die Auswertung bezüglich des Platzwechsels der Gitterbausteine ist jedoch nur möglich, wenn es gelingen sollte, diesen komplizierten Zusammenhang eindeutig aufzutrennen. Dadurch ist im allgemeinen die Auswertung in einem "Zwei-Spin-System" erschwert. Eine wesentliche Erleichterung würde man bereits finden, wenn die Zeitabhängigkeit von I_z nur einen einzigen Exponentialterm enthalten würde. Diese einfache Zeitabhängigkeit ist in einigen "Zwei-Spin-Systemen" zu erwarten, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind. In den Fällen, in denen die Voraussetzung nicht gegeben ist, kann man immerhin experimentell Bedingungen vorgeben, damit für I_z eine einfache Zeitabhängigkeit resultiert (Doppelresonanz-Experimente).

Eine einfach exponentielle Zeitabhängigkeit bei der Messung am Kernspin I ist bei den folgenden Fällen zu erwarten:

1. Wenn $(S_z - S_z^0) = 0$ ist

Für diesen Fall ergibt sich aus Gl. (2.34a) für die gemessene Relaxationsrate

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left[\frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}} \right] \quad (2.36)$$

Die Magnetisierung des Kernspins S bleibt während der Relaxation des Kernspins I dauernd im Gleichgewicht. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die "Kopplung" zwischen dem Kernspinsystem S mit dem Gitter besonders groß ist, d. h. die Spin-Gitter-Relaxationsrate des Kernspins S ist viel größer als der Kreuzrelaxationsterm $(1/T_1^{SI})$.

Hierbei kann man zwei Fälle unterscheiden:

- a. Für den Fall, daß das Kernspinsystem S nur durch Dipol-Wechselwirkung relaxieren kann, muß die folgende Bedingung gelten:

$$(1/T_1^{SI}) \ll (1/T_1^S + 1/T_1^{SS})$$

- b. In Fällen, in denen der Kernspin S durch andere Mechanismen relaxieren kann, deren Relaxationsrate durch $(1/T_1^{SX})$ bezeichnet wird, muß die folgende Beziehung gelten:

$$(1/T_1^{SI}) \ll (1/T_1^S + 1/T_1^{SS} + 1/T_1^{SX})$$

Als zusätzlicher Relaxationsmechanismus neben der Dipolrelaxation ist bei einem Kern mit einem Spin $I \geq 1$

die Quadrupol-Relaxation denkbar.

2. Diese zweite Bedingung ist nicht so zwingend wie die erste:

Wenn die Magnetisierung des Kernspinsystems S quasi-stationär ist, d. h. $(S_z - S_z^0)$ etwa konstant und ungefähr gleich Null ist, kann man $dS_z/dt = 0$ setzen. Am Kernspin S kann eine quasistationäre Magnetisierung nur auftreten, wenn $(1/T_1^{SI})$ klein ist gegen $(1/T_1^S + 1/T_1^{SS})$ (siehe Gl. (2.34b)).

Aus Gl. (2.34a) und (2.34b) erhält man für die gemessene Relaxationsrate

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left[\frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}} - \frac{(1/T_1^{IS}) \cdot (1/T_1^{SI})}{(1/T_1^S + 1/T_1^{SS})} \right] \quad (2.37)$$

2.3.2.2 Spin-Gitter-Relaxation durch die Quadrupol-Wechselwirkung

In einem kubischen Kristall können sowohl Gitterschwingungen als auch Diffusion von atomaren Gitterfehlern einen zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten erzeugen und damit bei einem Kern mit Quadrupolmoment ($I \geq 1$) einen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation liefern.

Die störungstheoretische Behandlung dieses Relaxationsprozesses ergibt, daß nur solche Übergänge zwischen den verschiedenen

Kernenergieniveaus E_m erlaubt sind, in denen die magnetische Quantenzahl m um einen Betrag $\Delta m = \pm 1$ bzw. $\Delta m = \pm 2$ verändert wird. Ausgenommen ist der Übergang zwischen $m = -1/2$ und $m = +1/2$, hierfür ist die Übergangswahrscheinlichkeit gleich Null. In Abb. 2.5 sind für einen Kern mit Spin $I = 3/2$ die erlaubten Übergänge schematisch dargestellt.

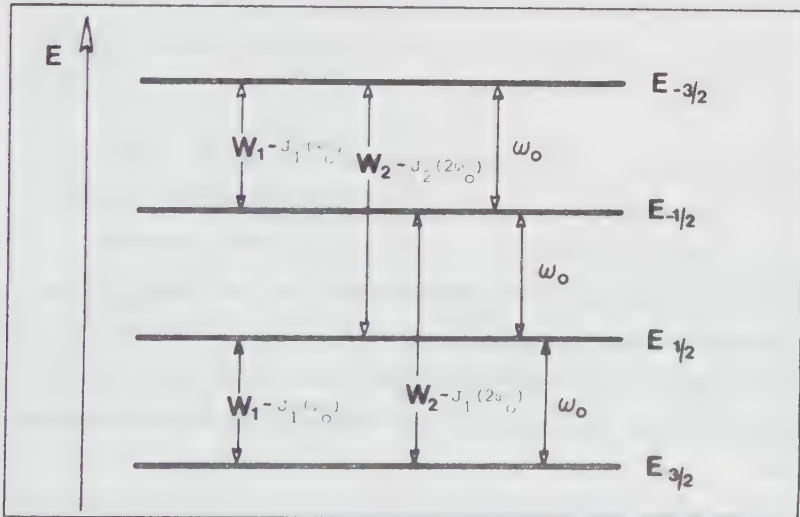


Abb. 2.5: Die erlaubten Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus E_m für einen Kern mit Spin $I = 3/2$ durch Quadrupol-Relaxation.

Die einzelnen mit W_1 und W_2 gekennzeichneten Übergangswahrscheinlichkeiten verbinden nicht alle Kernenergieniveaus miteinander. Deshalb kann nach einer Störung der Besetzungszahlen der Kernenergieniveaus weder allein durch W_1 noch allein durch W_2 der Gleichgewichtszustand erreicht werden. Für den Fall $W_1 \neq W_2$ läßt sich zeigen, daß die Wiedereinstellung der Gleichgewichts-

magnetisierung M_z^O im allgemeinen nicht einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt.

Für die Magnetisierung M_z erhält man für $I = 3/2$ und reine Quadrupolrelaxation nach Hubbard (Hubbard 1970) aus einer theoretischen Behandlung dieses Problems die folgende Zeitabhängigkeit nach der Einwirkung eines 180° -Impulses auf das im Gleichgewicht befindliche Kernsystem:

$$\frac{M_z^O - M_z}{M_z^O} = 2 \cdot \left[\frac{1}{5} \exp(-2W_1 t) + \frac{4}{5} \exp(-2W_2 t) \right] \quad (2.38)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 setzen sich aus zwei Beiträgen zusammen, und zwar aus dem Relaxationsbeitrag durch Gitterschwingungen und dem Relaxationsbeitrag durch Platzwechsel von atomaren Gitterfehlern. Der Beitrag w_g der Gitterschwingungen zu W_1 und W_2 kann als gleich angesehen werden. Wenn mit w_1 bzw. w_2 die Übergangswahrscheinlichkeit durch den Platzwechsel der Gitterfehler bezeichnet wird, dann wird aus (2.38)

$$\frac{M_z - M_z^O}{M_z^O} = 2 \exp(-2w_g t) \cdot \left[\frac{1}{5} \exp(-2w_1 t) + \frac{4}{5} \exp(-2w_2 t) \right] \quad (2.39)$$

Für den Beitrag der Gitterschwingungen zur Relaxation ist nach Kranendonk (Kranendonk 1954) ein von der Larmorfrequenz ω_o unabhängiger Beitrag zu erwarten mit einer Temperaturabhängigkeit der Form:

$$2 w_g \equiv (1/T_1)_g = \alpha + \beta \cdot T^2 \quad (2.40)$$

Der Beitrag der Diffusion von atomaren Gitterfehlern zur Quadrupol-Relaxation in kubischen Kristallen ist zuerst von Reif (Reif 1955) und später von Cohen und Reif (Cohen 1957) behandelt worden. Im folgenden werden diese Ergebnisse zusammengestellt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 sind proportional zu den Spektraldichten $J_1(\omega)$ der Korrelationsfunktionen, die zu den mit dem Platzwechselprozeß verbundenen elektrischen Feldgradienten-Schwankungen gehören. Für w_1 bzw. w_2 gilt

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot J_1(\omega_0) \\ w_2 &= \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot J_2(2 \cdot \omega_0) \end{aligned} \quad (2.41)$$

wobei ω_0 und $2 \cdot \omega_0$ die Kreisfrequenzen sind, die zu den Übergängen mit $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = \pm 2$ gehören. Wegen der statischen Quadrupol-Wechselwirkung sind die Frequenzen für die beiden erlaubten Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ bzw. $\Delta m = \pm 2$ eigentlich nicht gleich (s. Abb. 2.2).

Die Abschätzung der statischen Quadrupol-Wechselwirkung für das ${}^7\text{Li}$ im Lithiumoxid ergab für die relative Niveaushift von maximal $\nu^Q(\text{max})/\nu_L \approx 10^{-3}$ (siehe Kap. 2.2.2). Der Beitrag von $\nu^Q(\text{max})$ wird durch den Platzwechsel der Gitterfehler noch verkleinert. Dadurch ist für das ${}^7\text{Li}$ die Annahme der äquidistanten Kernenergieniveaus auf jeden Fall berechtigt.

Die Gleichungen (2.39) und (2.41) enthalten bereits die Annahme, daß diese Unterschiede vernachlässigt werden dürfen.

Für den Fall, daß man experimentell wegen der statischen Quadrupol-Wechselwirkung nicht die gesamte z-Magnetisierung beobachtet, sondern nur den Teil, der von den beiden zentralen Zuständen herrührt, werden die Vorfaktoren der zwei Exponentialterme in Gl. (2.39) gleich $1/2$.

Beide Spektraldichten in Gl. (2.41) enthalten den gleichen Vorfaktor, der im folgenden mit B' bezeichnet wird. B' enthält die Intensität der Quadrupol-Wechselwirkung in Form eines quadratischen Mittelwertes und kann mit Hilfe des Punktladungsmodells abgeschätzt werden. Neben B' tritt die Fouriertransformierte der den Platzwechselprozeß charakterisierenden Korrelationsfunktion.

Wenn für die Korrelationsfunktion die einfach exponentielle Form angenommen wird, erhält man für die Spektraldichte den folgenden Ausdruck:

$$J(\omega) = B' \frac{2\tau_f}{1 + (\omega \cdot \tau_f)^2}$$

wobei τ_f die für den Platzwechsel der Gitterfehler typische Korrelationszeit bedeutet. Einsetzen in die Gl. (2.41) ergibt

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot B' \cdot \frac{2 \cdot \tau_f}{1 + (\omega_o \cdot \tau_f)^2} \\ w_2 &= \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot B' \cdot \frac{2 \cdot \tau_f}{1 + (2 \omega_o \cdot \tau_f)^2} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Eine Berechnung mit Hilfe des Punktladungs-Modells liefert für den Vorfaktor B' (mit den in Kap. 2.2.2 gewählten Bezeichnungen)

$$B' = \frac{8\pi}{5} \frac{e^2}{a^3} (1 + \gamma_\infty)^2 \cdot p^2 \cdot \frac{N_f}{V} \quad (\text{sec}^{-2}) \quad (2.43)$$

wobei N_f/V die Anzahl der Gitterfehler pro cm^3 (Fehlerdichte) ist. Mit der Gitterkonzentration an Fehlern x_f und Anzahl der Spins in einer Elementarzelle z ist $N_f/V = x_f \cdot z/d^3$.

Für die folgende Diskussion wird die umgewandelte Gl. (2.42) verwendet

$$w_1 = \frac{B}{\omega_0} \cdot \frac{\omega_0 \cdot \tau_f}{1 + (\omega_0 \cdot \tau_f)^2} \quad (2.44)$$

$$w_2 = \frac{B}{\omega_0} \cdot \frac{\omega_0 \cdot \tau_f}{1 + (2 \omega_0 \cdot \tau_f)^2}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B &= \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot 2 \cdot B' \\ &= \frac{8\pi}{30} \cdot \left(\frac{e^2 Q}{\hbar} \right)^2 \cdot (1 + \gamma_\infty)^2 \cdot p^2 \cdot \frac{z \cdot x_f}{d^3 a^3} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Der Unterschied zwischen den beiden Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 liegt nur in der Funktion $f(\omega_0 \cdot \tau_f)$.

Man kann leicht erkennen, daß für alle $\omega_0 \cdot \tau_f$ -Werte gilt

$w_1 \gg w_2$ (für $\omega_0 \cdot \tau_f \gg 1$ ist $w_1 = 4w_2$ und $\omega_0 \cdot \tau_f \ll 1$ ist $w_1 = w_2$).

Der maximale Wert w_1^* wird bei $\omega_0 \cdot \tau_f = 1$ und der maximale Wert w_2^* bei $\omega_0 \cdot \tau_f = 0,5$ erreicht, somit gilt für

$$w_1^* = \frac{1}{2} \frac{B}{\omega_0} \quad (2.46)$$

$$w_2^* = \frac{1}{4} \frac{B}{\omega_0}$$

Aus Gl. (2.46) erkennt man, daß die maximale Relaxationsrate durch die Quadrupol-Wechselwirkung umgekehrt proportional der Larmorfrequenz ist.

In einem Spezialfall kann es vorkommen, daß der Verlauf der Kernmagnetisierung einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, obwohl $w_1 \neq w_2$ ist. Dieser Fall tritt dann ein, wenn zu jeder Zeit während des Relaxationsprozesses die Besetzungszahlen der verschiedenen Kernenergieniveaus durch die Boltzmannverteilung beschrieben werden können. In einem solchen Fall gilt für die Relaxationsrate durch die Quadrupol-Wechselwirkung bei einem Kern mit Spin $I=3/2$ nach Gl. (2.28) die folgende Beziehung:

$$(1/T_1)_Q = \frac{2}{5} (w_1 + 4w_2) \quad (2.47)$$

In ^7Li wird die Spin-Gitter-Relaxationsrate im allgemeinen durch die Wechselwirkung der Kerndipole bestimmt, daraus würde man deshalb nur Aussagen über den Platzwechsel der Li^+ -Ionen erhalten. Durch geeignete Art und Konzentration der Dotierung kann der Beitrag der Quadrupol-Relaxation die Größenordnung des Beitrages der Dipol-Relaxation erreichen, und dadurch kann man Informationen über den Platzwechsel der Gitterfehler erhalten. Im folgenden wird eine Abschätzung für die Kationen-Leerstellen in Li_2O durchgeführt:

Bei 20 MHz ist der maximale Beitrag der Dipol-Relaxation zu $(1/T_1)_d^* = (9,0 \pm 0,7) \text{ s}^{-1}$ (siehe Tabelle 4.4) berechnet. Mit den für ^7Li in Li_2O bekannten Daten (siehe Kap. 2.2.2) erhält man bei einer Gitterkonzentration der Leerstellen x_V für die Konstante B nach Gl. (2.45)

$$B = 1,08 \cdot 10^{11} \cdot x_V \quad (\text{sec}^{-2})$$

Da der maximale Relaxationsbeitrag durch die Quadrupol-Wechselwirkung in etwa durch $2w_1^*$ gegeben ist, gilt nach Gl. (2.46) für eine Meßfrequenz von 20 MHz

$$2w_1^* = \frac{1,08 \cdot 10^{11} \cdot x_V}{2\pi \cdot 20 \cdot 10^6} = 8,6 \cdot 10^2 \cdot x_V \quad (\text{sec}^{-1})$$

Daraus erkennt man, daß für eine Gitterkonzentration der Leerstellen von etwa 10^{-2} der durch die Quadrupol-Wechselwirkung verursachte Relaxationsbeitrag die Größenordnung von $(1/T_1)_d^*$ erreichen kann.

2.3.2.1 Spin-Gitter-Relaxation durch "chemische Verschiebung".

Die "chemische Verschiebung" wird durch die Wechselwirkung von Elektronenhülle mit dem äußeren angelegten Magnetfeld verursacht. Durch diese Wechselwirkung entstehen an Kernorten Zusatzfelder, die dem äußeren Feld entgegengesetzt gerichtet sind und deren Stärke dem von außen angelegten Feld proportional ist. Die zeitlichen Schwankungen der zum äußeren Feld senkrechten Komponenten dieser Zusatzfelder verursachen Kernspin-Übergänge und tragen zur Spin-Gitter-Relaxation bei. Die Wechselwirkung zwischen diesen Zusatzfeldern und den Kernmomenten sind dipolarer Art. Deshalb sind nur Übergänge zwischen den verschiedenen Kernenergieniveaus erlaubt, in dem die magnetische Quantenzahl sich um $\Delta m = \pm 1$ ändert. In den Übergangswahrscheinlichkeiten kommt die Spektraldichte der Magnetfeldschwankungen in Form eines quadratischen Mittelwertes vor. Mit der Korrelationsfunktion der

Exponentialform gilt für die Spin-Gitter-Relaxationsrate durch die chemische Verschiebung die folgende Beziehung (Abragam 1961):

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_\sigma = D \cdot x_f \cdot \omega_o \cdot \frac{\omega_o \cdot \tau_f}{1 + (\omega_o \cdot \tau_f)^2} \quad (2.48)$$

D ist eine Konstante, die für diese Art Wechselwirkung charakteristisch ist, deren theoretische Berechnung aber nicht möglich ist. τ_f ist die Korrelationszeit für den Platzwechsel der Gitterfehler.

Der maximale Beitrag durch diese Relaxationsart wird erreicht, wenn $\omega_o \cdot \tau_f = 1$ ist. Ähnlich wie bei der Relaxation durch die Quadrupol-Wechselwirkung ist hierbei die maximale Relaxationsrate proportional der Gitterkonzentration x_f . Der Unterschied liegt in der Abhängigkeit von der Meßfrequenz ω_o . Im Gegensatz zur Quadrupol-Relaxation ist hier eine direkte Proportionalität der maximalen Relaxationsrate zur Meßfrequenz zu erwarten.

Durch die Relaxation durch chemische Verschiebung erhält man wie im Falle der Quadrupol-Relaxation Aussagen über den Platzwechsel der Gitterfehler.

2.4 Spektraldichtefunktion

Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Kernenergieniveaus und die daraus abgeleiteten Spin-Gitter-Relaxationsraten sind proportional zu den Spektraldichtefunktionen $J(\omega)$, die die Information über den Platzwechselprozeß in Form einer Korrelationszeit τ_c beinhalten. Wenn man die gemessenen Spin-Gitter-Relaxationsraten bezüglich des Platzwechsels von Gitterbausteinen bzw. Gitterfehlern auswerten will, muß man nicht nur die Art der Wechselwirkung kennen, sondern auch noch die Spektraldichte berechnen.

Die in den vorigen Abschnitten eingesetzten Spektraldichten stammen von der Korrelationsfunktion der einfachen Exponentialform (Spektraldichte nach BPP). Durch diese Funktion werden die Platzwechselvorgänge im Kristallgitter nur näherungsweise beschrieben. Es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten, die den Platzwechselprozeß im Kristallgitter besser berücksichtigen und daraus eine Spektraldichte berechnen (Torrey 1953, Wolf 1974).

Im folgenden wird eine Spektraldichte nach Torrey, die sich aus dem Modell der isotropen Gitterdiffusion ergibt, der Spektraldichte nach BPP gegenübergestellt. Bei diesem Modell von Torrey wird die Gitterstruktur exakt berücksichtigt. Da die Wahrscheinlichkeit eines Elementarsprunges mit stets gleicher Sprunglänge l für alle Raumrichtungen gleichgesetzt wird, gilt dieses Ergebnis nur für polykristalline Substanzen. Für den Platzwechsel der Gitterbausteine ergibt sich für die Spektraldichte $J_1(\omega)$ nach Torrey der folgende Ausdruck:

* Wie für die Spektraldichte nach BPP gilt auch für die Spektraldichte nach

Torrey:

$$J_0(\omega) : J_1(\omega) : J_2(\omega) = 4 : 1 : 6$$

$$J_1(\omega) = \frac{16\pi z \tau_c}{15 k^3 l^3 d^3} \cdot \int_0^\infty J_{3/2}^2(kx) \frac{1 - x^{-1} \sin x}{(1 - x^{-1} \sin x)^2 + y^2} \frac{dx}{x} \quad (2.49)$$

Hierbei ist $J_{3/2}(kx)$ die Bessel-Funktion mit der Ordnung $3/2$ und $y = \omega \tau_c$. Die Konstante k hängt vom Gittertyp und von der elementaren Sprunglänge l nach der folgenden Beziehung ab:

$$k^3 = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{z}{d^3 l^3} \left/ \sum_{j < k} r_{jk}^{-6} \right. \quad (2.50)$$

Dabei ist z die Anzahl der Kernspins in einer Elementarzelle mit der Gitterkonstante d .

Hier und im folgenden wird das Integral in Gl. (2.49) mit $G(k, y)$ abgekürzt. Einsetzen der Gl. (2.50) in Gl. (2.49) ergibt

$$J_1(\omega) = \frac{4}{5} \cdot \frac{z f_1}{d^6} \cdot \tau_c \cdot G(k, y)$$

wenn für die Gittersumme in der üblichen Weise $(f_1 \cdot z/d^6)$ angesetzt wird.

Mit der gleichen Konstanten C wie in Gl. (2.31) ergibt sich dann

$$J_1(\omega) = 6 \cdot C \cdot \tau_c \cdot G(k, y) \quad (2.51)$$

Um das Integral $G(k, y)$ einfacher zu berechnen, wird es von Resing und Torrey (Resing 1963) in eine Reihe entwickelt:

$$G(k, y) = I(k, y) + \sum_{i=0}^2 g_i(k) \cdot h_i(y) \quad (2.52)$$

Für die Funktionen $I(k, y)$, $g_i(k)$ bzw. $h_i(y)$ gilt die folgende Beziehung:

$$I(k, y) = \frac{1-3y^2}{(1+y^2)^3} \int_0^\infty J_{3/2}^2(kx) \frac{1-x^{-1}(\sin x)-y^2(3-y^2)/(1-3y^2)}{[1-x^{-1}(\sin x)]^2+y^2} \cdot [x^{-1}(\sin x)]^3 x^{-1} dx$$

$h_0(y) = (1+y^2)^{-1}$	$g_0(k) = \frac{1}{3}$	
$h_1(y) = (1-y^2)/(1+y^2)^2$	$g_1(k) = 0$	für $k < \frac{1}{2}$
	$g_1(k) = \frac{1}{3} - \frac{k^{-1}}{4} + \frac{k^{-3}}{48}$	für $k > \frac{1}{2}$
$k_2(y) = (1-3y^2)/(1+y^2)^3$	$g_2(k) = \frac{k^2}{15}$	

Das Integral $I(k, y)$ konvergiert im Gegensatz zu $G(k, y)$ schneller; auf diese Weise läßt sich $G(k, y)$ mit einem kürzeren Zeitbedarf ausrechnen. Die Integration wurde an einem Tischrechner (Hewlett-Packard Typ 9810) ausgeführt, wobei x zwischen 0 und 4π in etwa 100 äquidistante Schritte aufgeteilt wurde. Dadurch ergibt sich für die Berechnung von $G(k, y)$ ein Zeitbedarf von etwa 2 Minuten.

Das Ergebnis der Berechnung von $G(k, y)$ für ein kubisch flächen-zentriertes Gitter ist in Abb. 2.6a dargestellt. Für die Sprungweite l wurde der Abstand zu den nächsten Nachbarn genommen ($l = d/\sqrt{2}$), damit gilt $k = 0,7428$.

Aufgetragen ist dort eine zu $J_1(\omega)$ proportionale Größe $\omega \cdot J_1(\omega)/(6C) = y \cdot G(k, y)$. Es wurden die einzelnen Terme in der Reihenentwicklung von $G(k, y)$ nach Gl. (2.52) gezeichnet, sowie deren Summe. Man erkennt, daß der erste Term $g_0(k) \cdot h_0(y) = \frac{1}{3} \cdot (1+y^2)^{-1}$ den größten Anteil darstellt. Bei genauer Betrachtung stellt man fest, daß dieser Term exakt der Spektraldichte nach BPP (Gl. 2.31) entspricht. Die anderen Terme

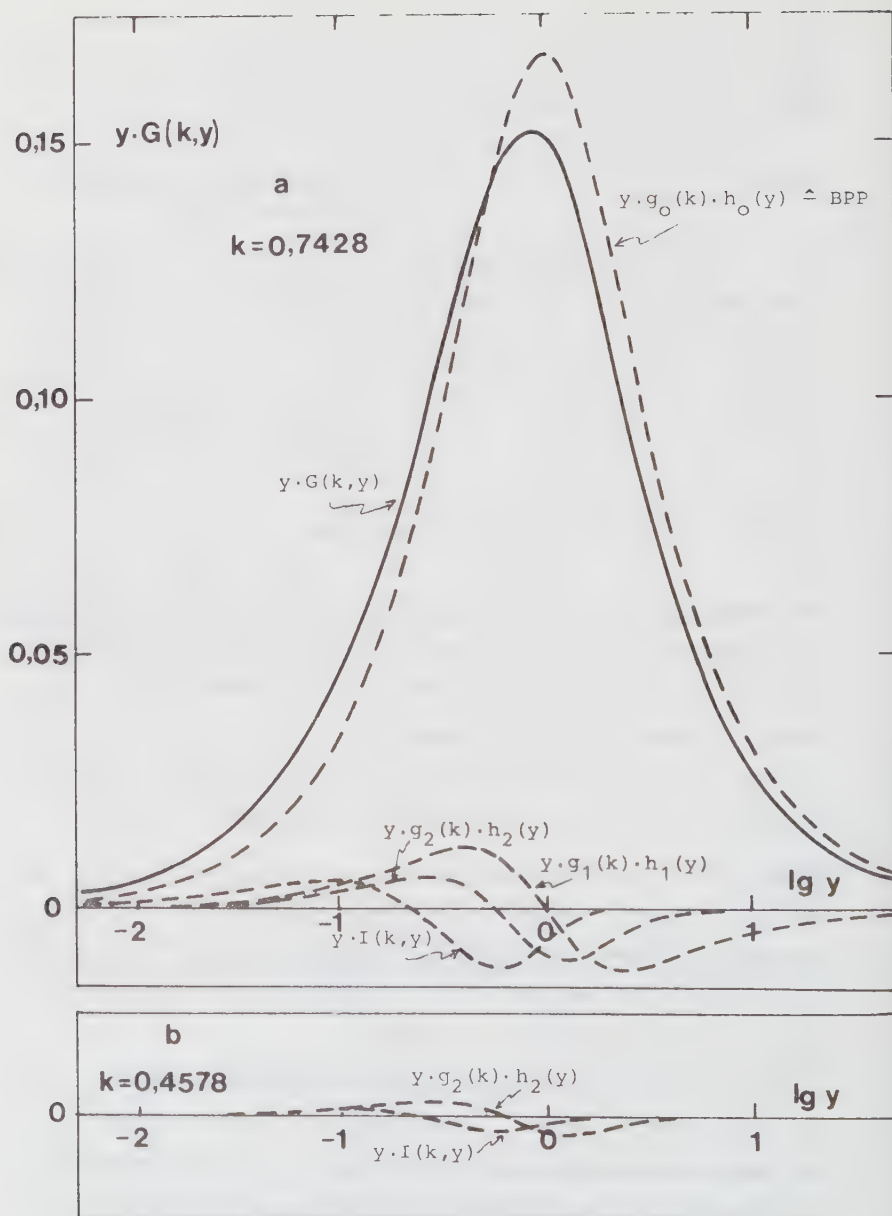


Abb. 2.6: Berechnung der Spektraldichte nach Torrey für
 (a) kfz-Gitter, $k = 0,7428$ und (b) einfach-kubisches
 Gitter, $k = 0,4578$ (nur die "Korrektur-Terme").

stellen deshalb nur "Korrekturen" dar, deren Größe in der Hauptsache durch den Parameter k bestimmt wird.

In Abb. 2.6b sind für $k = 0,4578$ nur diese Korrekturterme dargestellt. $k = 0,4578$ ergibt sich für ein einfach-kubisches Gitter, mit einem Elementarsprung in Richtung der Raumdiagonalen ($l = d \cdot \sqrt{3}$). Man erkennt, daß dann die Korrekturglieder sehr klein sind, vor allem, weil zusätzlich für $k < 1/2$ $g_1(k) = 0$ ist. Deshalb ähnelt die Spektraldichte von Torrey mehr und mehr der Spektraldichte nach BPP, wenn k kleiner wird.

Die Konstante k nach Gl. (2.50) hängt sowohl von der Gitterstruktur - durch die Spindichte z/d^3 und Gittersumme - als auch von der Sprungweite eines Elementarsprungs l ab. Da k umgekehrt proportional zu l ist, wird k kleiner, wenn bei einem bestimmten Gittertyp l größer wird. Der Einfluß der Sprungweite auf die Spin-Gitter-Relaxation wird bei der Auswertung der Dipol-Relaxation von ^7Li in Li_2O diskutiert (s. Kap. 4.1.2).

Die Spektraldichte $J_1(\omega)$ in Abhängigkeit von $\omega \cdot \tau_c$ zeigt nach Abb. 2.6a einen charakteristischen Verlauf, bei einem bestimmten Wert von $\omega \cdot \tau_c$ ist ein Maximum zu beobachten.

Die in einigen Relaxationsraten vorkommende Summierung von Spektraldichten verändert den charakteristischen Verlauf der Abhängigkeit von $\omega \cdot \tau_c$ im allgemeinen nicht wesentlich.

Die Korrelationszeit τ_c ist umgekehrt proportional zu den Sprungfrequenzen (siehe nächster Abschnitt Kap. 2.5) und besitzt eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\tau_c = \tau_c^0 \exp E/kT \quad (2.53)$$

Die Variation von $\omega \cdot \tau_c$ wird bei einer festen Meßfrequenz ω_0 durch die Änderung der Temperatur durchgeführt. Die gemessenen Relaxationsraten kann man den $\omega_0 \cdot \tau_c$ -Werten zuordnen.

2.5 Korrelationseffekte

Aus der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit erhält man bei bekannter Art von Wechselwirkung Aussagen über die Korrelationszeit τ_c .

Bei einer Relaxation, die durch Dipol-Wechselwirkung der diffundierenden Kernspins verursacht wird, stellt die Korrelationszeit eine mittlere Zeit dar, in der sich die Abstände zwischen den Kernspins nicht ändern, d. h. während dieser Zeit ändert sich die "Stärke" der Dipolwechselwirkung zwischen den Kernen nicht. Wenn die Kernspins eine Zufallsbewegung ausführen, dann wird der Abstandsvektor zwischen den mit j und k bezeichneten Kernspins durch deren Platzwechsel verändert. Da die Platzwechsel-Häufigkeit in einer Sekunde gleich der mittleren Sprungfrequenz ist, gilt für den Kehrwert der Korrelationszeit die folgende Beziehung:

$$\frac{1}{\tau_c} = (\nu_j + \nu_k) \quad (2.54)$$

In vielen Fällen wird der Platzwechsel der Teilchen - damit auch der Kernspins - durch die Leerstellen verursacht (Leerstellen-Mechanismus). Die Leerstellen führen dabei eine Zufallsbewegung aus. Da die Teilchen sich nur über Leerstellen bewegen können, ist der Platzwechsel der Teilchen nicht mehr zufällig, sondern mit dem Platzwechsel der Leerstellen verbunden. In Gl. (2.54) muß also noch ein Korrelationsfaktor hinzugefügt werden.

Nach Eisenstadt und Redfield (Eisenstadt 1963), die zum ersten Mal den Korrelationsfaktor für die Beziehung zwischen τ_c und der Sprungfrequenz der Teilchen ν_T berechnet haben, spielen hierbei zwei Effekte eine Rolle.

Der erste wichtige Effekt wird durch die sogenannte "zeitliche Korrelation" verursacht, die dadurch entsteht, daß der Platzwechsel eines Teilchens bei einem Leerstellen-Mechanismus zeitlich nicht zufällig ist.

Die Sprungfrequenz eines Teilchens ν_T ist bei einer Gitterkonzentration an Leerstellen x_V mit der Sprungfrequenz der Leerstelle ν_V durch die folgende Beziehung verknüpft:

$$\nu_T = x_V \cdot \nu_V \quad (2.55)$$

Die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel eines Teilchens mit einer Leerstelle ist relativ klein. Das Teilchen bleibt für relativ lange Zeit in Ruhe ($t \approx 1/\nu_T$), bis eine Leerstelle in die Umgebung des betrachteten Teilchens gelangt und mit dem Teilchen einen Platzwechsel ausführt. Nach diesem ersten

Platzwechsel befindet sich die Leerstelle noch in der Umgebung des Teilchens, dadurch besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit dafür, daß durch die gleiche Leerstelle das Teilchen noch einige Male seinen Platz wechselt (in der Größenordnung von $1/4$), bevor die Leerstelle die Umgebung dieses Teilchens verläßt.

Eisenstadt und Redfield bezeichnen die einzelnen Platzwechsel eines Teilchens mit der Leerstelle als "Sprünge" und die Sprünge eines Teilchens mit der gleichen Leerstelle als eine "Begegnung".

Die Dauer einer Begegnung ist klein gegen $100/\nu_V$ (Eisenstadt 1963). Deshalb finden die Sprünge in einer Begegnung zeitlich schnell hintereinander statt. Die Begegnung erzeugt in Schwingungsspektren Frequenzen in der Größenordnung der Leerstellen-Sprungfrequenz. Bei kleiner Leerstellen-Konzentration ($x_V < 10^{-4}$) unterscheiden sich ν_T und ν_V um einige Zehnerpotenzen. Da für die Relaxation nur zu ω_0 relativ nah benachbarte Frequenzen wirksam sind und diese durch ν_T bestimmt werden, tragen die Sprünge während einer Begegnung nicht zur Relaxation bei. Aus diesem Grund verursacht die Begegnung eine "Verlängerung" der Korrelationszeit τ_c gegenüber der für eine Zufallsbewegung der Teilchen gültigen Beziehung (Gl. 2.54).

Der zweite zusätzliche Effekt wird durch die sogenannte "Richtungskorrelation" verursacht. Das Teilchen kann sich nach einer Begegnung auf demselben Platz wie vor der Bewegung befinden. Durch diesen Effekt wird wiederum die Korrelationszeit verlängert.

Für die Beziehung zwischen τ_c und v_T muß man zwei Fälle unterscheiden:

1. Die beiden Kernspins j und k gehören verschiedenen Teilgittern an; dann erfolgt der Platzwechsel von j und k über zwei Sorten von Leerstellen, die zu den verschiedenen Teilgittern gehören. Der Platzwechsel dieser beiden Leerstellen ist voneinander völlig unabhängig. Für diesen Fall gilt:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1 - P_j(0)}{z_s^j} \cdot v_j + \frac{1 - P_k(0)}{z_s^k} \cdot v_k \quad (2.56)$$

Dabei bedeuten z_s^j bzw. z_s^k die mittlere Zahl der Sprünge während einer Begegnung des Teilchens j bzw. k und $P_j(0)$ bzw. $P_k(0)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich die Lage des Teilchens vor und nach einer Begegnung nicht ändert. Die beiden Größen z_s und $P(0)$ sind von der Gitterstruktur abhängig. In der Tabelle 2.3 sind die beiden Größen für zwei verschiedene Gittertypen angegeben. Sie wurden von Wolf (Wolf 1974) mit Hilfe einer Computer-Simulation gewonnen.

2. Die beiden Kernspins j und k gehören dem gleichen Teilgitter an. Dann gehört zum Platzwechsel von j bzw. k nur eine Sorte von Leerstellen aus demselben Teilgitter. Insbesondere kann der Platzwechsel von j und k durch ein und dieselbe Leerstelle erfolgen. Wenn außerdem die beiden Kerne von derselben Sorte sind ($v_j = v_k = v$) gilt:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1 - P(0)}{Z_s + Z_s(\vec{r})} \cdot \nu \quad (2.57)$$

wobei $Z_s(\vec{r})$ der sogenannte "Paarkorrelationsfaktor" ist. Dieser Faktor stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß bei einer Begegnung des Teilchens j das Teilchen k , deren Abstand voneinander $\vec{r}$ entspricht, durch dieselbe Leerstelle einen Platzwechsel erfährt (oder auch umgekehrt). Dieser Paarkorrelationsfaktor ist sowohl vom Gittertyp als auch von $\vec{r}$ abhängig (Wolf 1974). In erster Näherung kann für die Berechnung des Korrelationsfaktors der Wert für die nächsten Nachbarn $Z(\vec{r}_1)$ eingesetzt werden, da diese Kerne wegen der kleinen Entfernung die größte Wechselwirkung ausüben. In der Tabelle 2.3 sind diese Paarkorrelationsfaktoren für zwei Gittertypen angegeben.

Tabelle 2.3: Größen für die Berechnung der Korrelationsfaktoren nach Gl. (2.56) bzw. (2.57) für kubisch-flächenzentriertes und raumzentriertes Gitter (Wolf 1974)

Gittertyp	Z_s	$Z_s(\vec{r}_1)$	$P(0)$
kubisch-flächenzentriert (fcc)	1,31	0,59	0,08
kubisch-raumzentriert (bcc)	1,34	0,61	0,12
einfach kubisch (abgeschätzt)	$\approx 1,45$	$\approx 0,7$	0,16

3. Experimenteller Teil

3.1 Apparatives

3.1.1 Breitlinien-Spektrometer

Die Messungen der Linienbreite wurden bei 16 MHz an einem DF-60 Spektrometer der Firma Varian durchgeführt. Das Prinzipschaltbild des Breitlinien-Spektrometers zeigt die Abb. 3.1

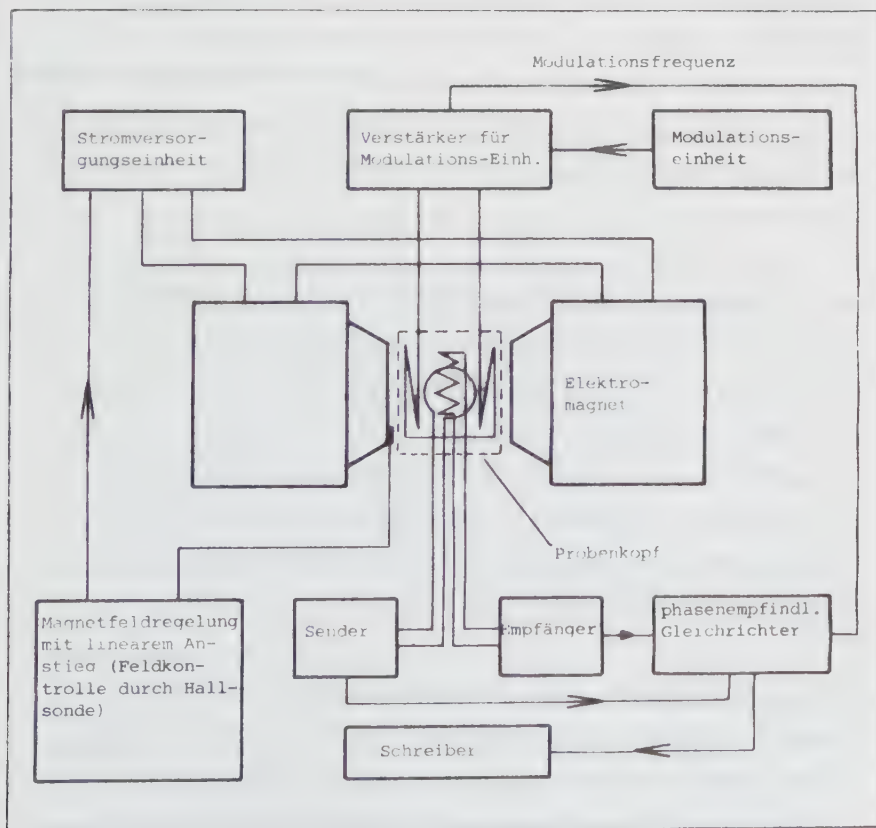


Abb. 3.1: Prinzipschaltbild des Breitlinienspektrometers

Durch differentielle Abtastung der Absorptionssignale wurde die differenzierte Linienform erhalten. Als Meßgröße erhält man dadurch am einfachsten den Wendepunktabstand, der im folgenden mit ΔH_w bezeichnet wird. Die Werte für ΔH_w wurden im allgemeinen als Mittelwerte aus fünf Registrierungen erhalten. Der mittlere relative Fehler von ΔH_w betrug ± 5 Prozent. Als zusätzliche Registriereinrichtung wurde in einzelnen Fällen ein digitaler Mittelwertbildner, Typ 1020A der Firma Nicolet, angeschlossen. Durch mehrmaliges Durchfahren des Absorptionssignals wurde damit das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Mit diesem Gerät läßt sich auch die differenzierte Linienform integrieren und dadurch das Absorptionssignal selbst erhalten. Aus dem Absorptionssignal kann die Halbwertsbreite ermittelt werden. Sie wird im folgenden mit $\Delta H_{1/2}$ bezeichnet.

Da Sättigungseffekte und eine zu große Modulationsamplitude sowohl eine Verschmälerung der Absorptionslinie als auch eine erhebliche Änderung der Linienform vortäuschen kann, wurde die Stärke des Modulationsfeldes stets so gewählt, daß sich bei einer Verdoppelung des Modulationsfeldes auch die Signalthöhe verdoppelte. Die Modulationsfrequenz betrug stets 20 Hz, die Amplitude des Modulationsfeldes war immer kleiner als die halbe Linienbreite.

Die Probenröhrchen (Außendurchmesser 9 mm) befanden sich in einem ca. 650 mm langen, beidseitig offenen Dewargefäß aus Quarz (Becker 1970, Becker 1972), das in einen normalen Probenkopf (Varian V-4230) mit Kreuzspulenordnung paßte.

Die Temperatur wurde durch einen geheizten Stickstoffstrom eingestellt; sie ließ sich damit auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$

konstant halten. Der Temperaturgradient am Probenort betrug in vertikaler Richtung bei 400°C etwa 10°C/cm . Da die Proben selbst etwa 2 cm hoch waren, bedeuten die angegebenen Temperaturen also nur Mittelwerte über die Proben. Bei tieferen Temperaturen war der Temperaturgradient kleiner, er betrug bei 200°C nur noch etwa 5°C/cm .

3.1.2 Impuls-Spektrometer

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 wurden mit einem Impuls-spektrometer Typ BKR-321 s der Firma Bruker-Physik gemessen. Das Prinzip-Schaltbild des Spektrometers zeigt die Abb. 3.2. Aus dem quarzstabilisierten Frequenz-Generator (FG) (Firma Schomandl, Typ ND 100 M, Frequenzbereich 4-100 MHz) tritt die vorgewählte Hochfrequenz aus. Diese wird in dem Phasenschieber (PS) in vier verschiedene Kanäle (A, B, C und D) aufgespalten, deren Phasen gegeneinander verschoben werden können. Die Programmiereinheit (PE) enthält in ihrer Eingangsstufe einen Impulsgenerator, der die Hochfrequenz in jedem Kanal nur während eines Impulses passieren läßt. Am Ausgang stehen damit Hochfrequenzimpulse (A, B, C und D) zur Verfügung. Dauer, Abstand und Wiederholfrequenz dieser Impulse können an der Programmiereinheit frei gewählt oder auch einprogrammiert werden. Zusätzlich zu den Einzelimpulsen können in zwei Kanälen für bestimmte Meßprogramme Impulsgruppen erzeugt werden. Die Zahl der Impulse in einer solchen Gruppe und ihr Abstand

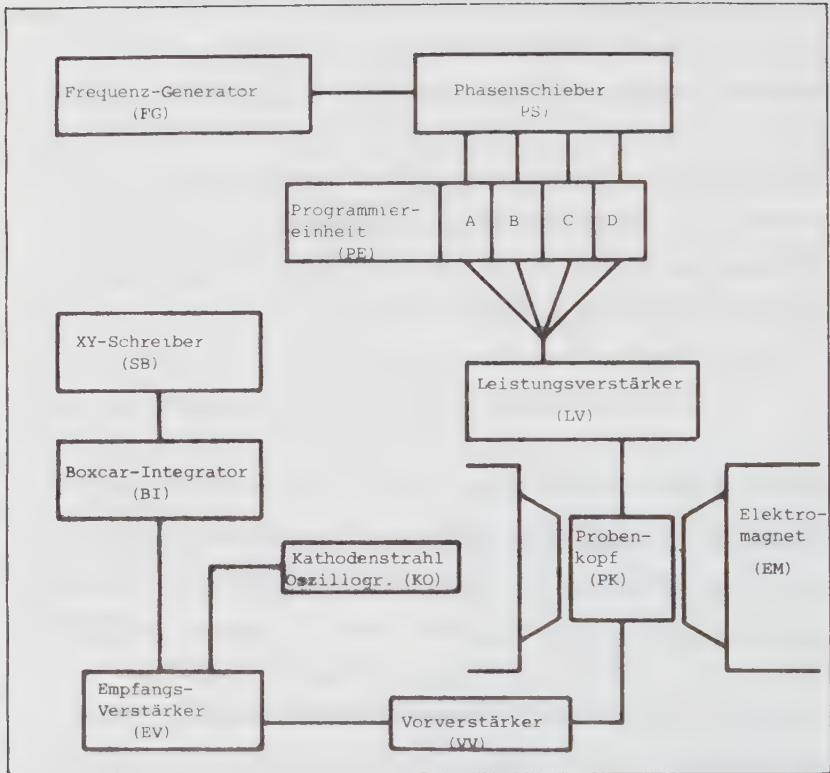


Abb. 3.2: Prinzipschaltbild des Impulsspektrometers

untereinander ist frei wählbar. Dies ist zum Beispiel für die Bestimmung von T_1 nach der sogenannten Sättigungsfolge (siehe Anhang 1) erforderlich.

Die durch einen Leistungsverstärker (LV) auf ca. 1 kV verstärkten Impulse werden dann in die Probe, die sich in einem Hochtemperatur-Probenkopf (PK) befindet, eingestrahlt. Der Probenkopf befindet sich während der Messung zwischen den Pol-

schuhen eines Elektromagneten (EM). (Die elektrische Schaltung und der Aufbau des Hochtemperatur-Probenkopfes werden weiter unten beschrieben). Das Kernresonanzsignal der Probe wird durch einen Vorverstärker (VV), dann durch einen Breitband-Empfangsverstärker (EV) verstärkt und anschließend phasenempfindlich gleichgerichtet. Dieses gleichgerichtete Signal läßt sich direkt mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen (KO) beobachten.

In Abb. 3.3 ist ein nach einem 90° -Impuls abfallendes Signal, der sogenannte Freie Induktionsabfall (FID = Free Induction Decay), das vom Oszillographen fotografiert wurde, abgebildet.

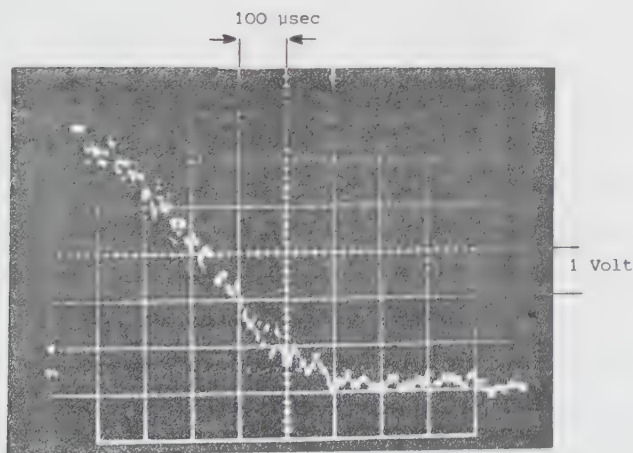


Abb. 3.3: Freier Induktionsabfall von ^1H
im festen Lithiumhydrid

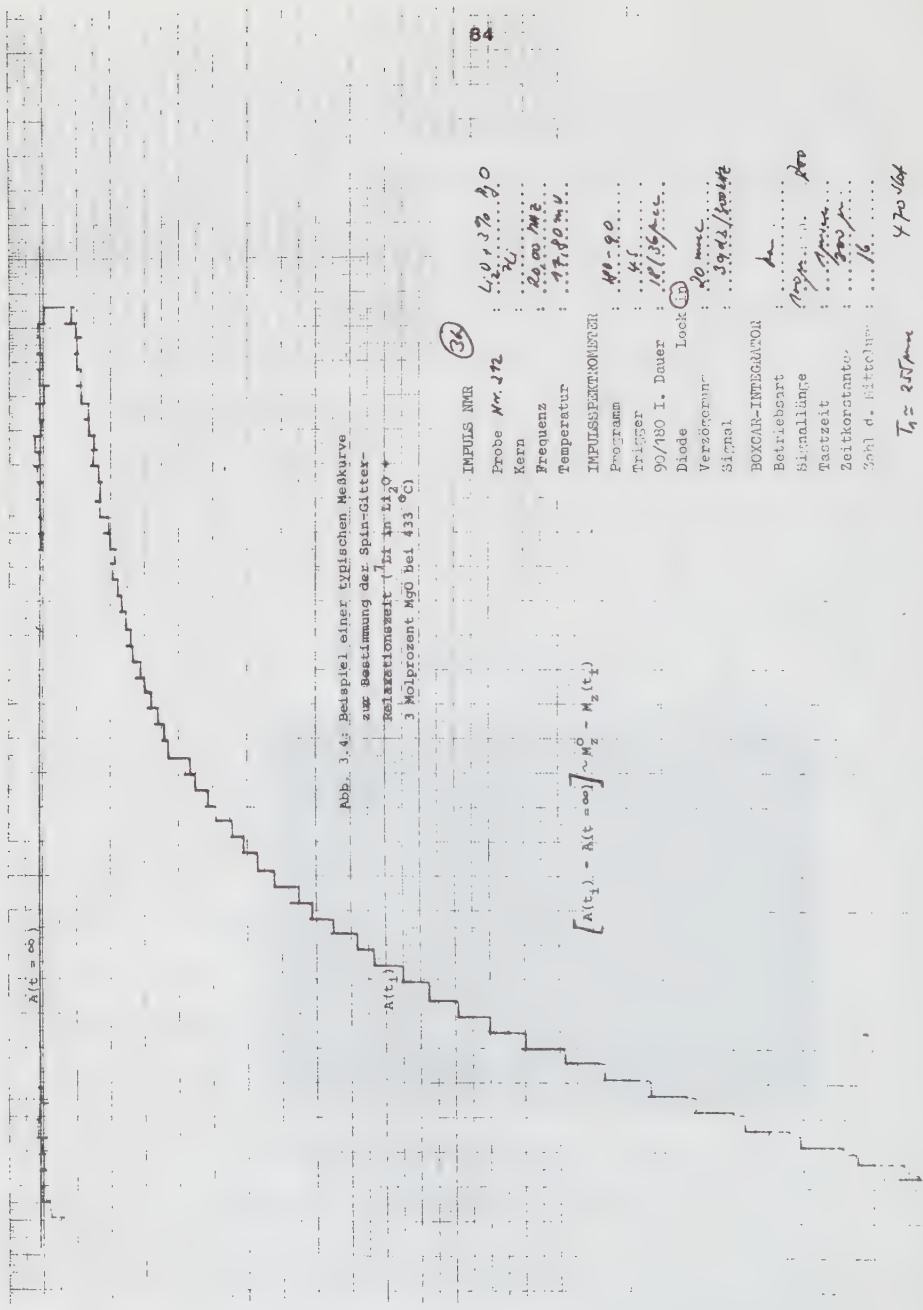


Abb. 3.4: Beispiel einer typischen Messkurve
zur Bestimmung der Spin-Gitter-
Relaxationszeit T_1 in Li_2O
3 Molprozent MgO bei 433 °C

$$[M_z(t_1) - M_z(t = \infty)] \sim M_z^0 - M_z(t_1)$$

34

IMPULS NMR

Probe Nr. 272 : $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\% \text{ MgO}$
 Kern : ^7Li
 Frequenz : 20.00 MHz
 Temperatur : 47.80 °C
 IMPULSSPEKTROMETER
 Proctram : $40 - 80$
 Trigger : 45
 90/180 I. Dauer : $16/16 \mu\text{s}$
 Diode Lock (P)
 Verzögerung : 20 msec
 Signal : 59.45 kHz

BOXCAR-INTEGRATOR

Betriebsart : h
 Signallänge : $10 \mu\text{s}$
 Taktzeit : $10 \mu\text{s}$
 Zeitkonstante : $10 \mu\text{s}$
 Zahl d. Pittchen : 16
 $T_1 = 250 \text{ msec}$
 470 MHz

Für die Ermittlung von T_1 (siehe Anhang 1) kommt es nur auf die Änderung der Spannung des FID hinter dem Nachweisimpuls, einem 90° -Impuls, an. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei der Registrierung der Relaxationsgeschwindigkeit wurde die Signalspannung eines kleinen Tastintervalls (etwa 0,5 bis 1 μ sec) mit Hilfe eines Boxcar-Integrators (BI) bei fester Zeit t zwischen den Impulsen für mehrere Messungen aufsummiert und der Mittelwert anschließend analog auf einen XY-Schreiber (SB) gegeben.

Abb. 3.4 zeigt eine vom Schreiber aufgezeichnete Meßkurve. Die horizontalen Striche $A(t)$ sind die bei verschiedenen Verzögerungszeiten t durch den Boxcar-Integrator gemittelten analogen Spannungen.

3.1.2.1 Probenkopf

a. Elektrische Schaltung

An den elektrischen Aufbau des Probenkopfes werden zwei Forderungen gestellt: einerseits soll die Anregungsdauer der Impulse kurz sein, andererseits soll eine möglichst große Empfindlichkeit (großes Signal-Rausch-Verhältnis) beim Empfangen des Kernresonanz-Signals erreicht werden. Die folgende Diskussion wird zeigen, daß jede Bedingung einzeln in einem angepaßten Schwingkreis leicht erfüllt werden kann, nicht aber beide gleichzeitig.

In Abb. 3.5a ist die gesamte Schaltung der benutzten Anordnung dargestellt. Die Probe befindet sich während der Messung in der Spule (L), diese ist in einen elektrisch beheizten Hochtemperatur-Probenkopf (siehe Abb. 3.6) eingebaut. C_2 bzw. C_3

sind Keramik-Kondensatoren, die eine Kapazität von 120 bzw. 56 pF (für eine Meßfrequenz von 4 bis 45 MHz) besitzen.

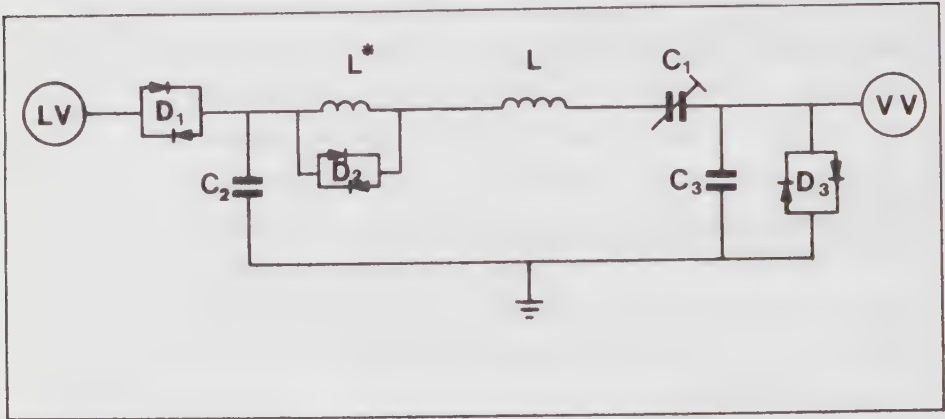


Abb. 3.5a: Elektrische Gesamtschaltung des Probenkopfes.

Der Abstimm-Kondensator C_1 wurde selbst angefertigt, da keine geeigneten Kondensatoren mit einer Durchschlagfestigkeit von 2,5 kV und Kapazitäten von 10 - 50 pF erworben werden konnten. Der Kondensator besteht aus zwei genau ineinander passenden Quarzrohren von etwa 15 mm Durchmesser und 60 mm Länge. Auf die Außenwandungen der beiden Rohre wurde eine Goldschicht von einigen Mikrometern Dicke eingebrannt (Degussa Glanzgold). Um die Leitfähigkeit zu verbessern, wurde elektrolytisch Silber aufgetragen. Durch das Verschieben der beiden Röhrchen gegeneinander läßt sich die Kapazität in einem Bereich von 15 bis 50 pF fein verstellen. Für die Dimensionierung des Kondensators wurde die Berechnung nach Meinke (Meinke 1968) durchgeführt.

Die Diodenpaare D_1 , D_2 und D_3 sind gegeneinander geschaltete Hochfrequenz-Silizium-Dioden vom Typ 1 N 4448. Die Schleusen-

Spannung dieser Dioden ist etwa 1 Volt. Ihre Reaktionszeit beträgt etwa $4 \cdot 10^{-6}$ sec.

Während des Impulses beträgt die Spannung etwa 1 kV und die Dioden schalten durch. Für diesen Fall gilt die Ersatzschaltung, Abb. 3.5b . Es entsteht ein Serien-Schwingkreis aus der Spule L und dem Kondensator C_1 mit einer Resonanzfrequenz ν_0 , wenn die Induktivität der Spule L (Henry) und die Kapazität des Kondensators C_1 (Farad) der Resonanzbedingung $2\pi \cdot \nu_0 (L \cdot C_1)^{1/2} = 1$ genügt. Für die eingestrahelte Frequenz ν_0 ist der Widerstand dieses Schwingkreises minimal, der Kondensator C_2 stellt unter dieser Bedingung einen relativ großen Widerstand dar, deshalb wird die eingestrahelte Leistung für die Anregung der in der Spule L befindlichen Probe verbraucht.

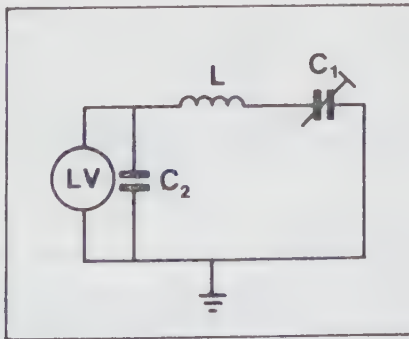


Abb. 3.5: Schaltung während des Impulses

Nach dem Impuls, wenn die Spannung kleiner ist als die Schleusenspannung der Dioden, sperren diese. Dadurch entsteht ein Parallel-Schwingkreis (Abb. 3.5c) als Empfängerkreis.

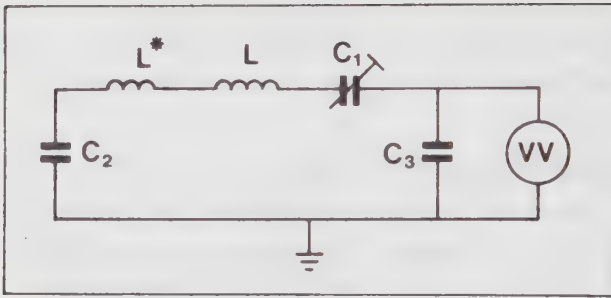


Abb. 3.5c: Schaltung während des Signals

Die Übereinstimmung der Resonanzfrequenz zwischen dem Sende- und Empfangskreis wird durch die Korrekturspule L^* erreicht. Für die Induktivität L^* dieser Spule gilt (Kozubek 1974)

$$L^* = \frac{1}{2\pi\nu_0} \left\{ \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} \right\} \quad (3.1)$$

Die Zahl der Windungen n der Spule L^* wurde nach

$$L = \mu \cdot \mu_0 \cdot n^2 \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{l} \quad (3.2)$$

näherungsweise berechnet. Hier bedeuten r und l Radius bzw. Länge der Spule. Da bei der Ableitung der Gleichung (3.1) viele Faktoren (wie die Kapazitäten der Leitungen und der Dioden) unberücksichtigt bleiben, wurde die endgültige Korrekturspule experimentell angepaßt.

Die Optimierung des Probenkopfes zielt darauf ab, eine möglichst kurze Impulsdauer und ein großes Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) zu erreichen.

Die Impulsdauer ist umgekehrt proportional zu der Stärke des magnetischen Wechselfeldes H_1 (Gauß), für die in einer Spule mit einem Volumen $V(\text{cm}^3)$ und einer Schwingkreisgüte Q bei einer eingestrahlten Leistung P (Watt) nach Clark (Clark 1963) gilt:

$$H_1 = 3 (P \cdot Q / \nu_0 \cdot V)^{1/2} = 3,7 \cdot (P \cdot T_r / V)^{1/2} \quad (3.3)$$

T_r (Millisekunden) ist die Zeit, die dafür benötigt wird, die Spannung von 10 auf 90 Prozent ihres maximalen Wertes aufzubauen. Für T_r gilt:

$$T_r = 2 \cdot Q / 3 \cdot \nu_0 = 4 \cdot R \cdot C, \quad (3.4)$$

wobei R (Ohm) der Ohm'sche Widerstand und C die Kapazität des Schwingkreises ist. Der Widerstand ist im Resonanzfall bei Hochfrequenz durch den sogenannten Skineffekt bestimmt. Er ist außer von der Frequenz auch vom Leitungsdurchmesser abhängig. Für einen Silberdraht mit 0,3 mm Durchmesser ist der Widerstand durch den Skineffekt bei 10 MHz etwa zehn Mal größer als der Gleichstromwiderstand (Meinke 1968).

Für das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) gilt (Farrar 1971)

$$S/N \sim \alpha \cdot \gamma \cdot I(I+1) \cdot C \cdot (Q \cdot V \cdot \nu_0 \cdot T_2 / B \cdot T_1) \quad (3.5)$$

Die Gl. (3.5) enthält die probenspezifischen Größen γ , I , T_2 und T_1 . Daneben treten noch das Probenvolumen V und die

Schwingkreisgüte Q auf, beide Größen sind durch die Konstruktion des Probenkopfes vorgegeben. α ist der Füllfaktor, das Verhältnis von Proben- zu Spulenvolumen und β die Bandbreite des Empfängersystems.

Ein großes Signal-Rausch-Verhältnis wird nach (3.5) erreicht, wenn sowohl das Probenvolumen V als auch die Schwingkreisgüte Q groß sind. Dagegen sind ein kleines V und ein großes Q (Gl. 3.3) notwendig, um ein möglichst großes H_1 und damit einen kurzen Impuls zu erreichen. Vorbedingung ist also in jedem Fall eine große Güte Q des Schwingkreises. Q kann aber nicht beliebig groß gewählt werden, denn nach (3.4) bringt ein großes Q auch einen langsamen Anstieg der Impulsspannung mit sich.

Das Probenvolumen von etwa 2 cm^2 (Durchmesser der Probe 12 mm und Höhe 20 mm) wird so gewählt, damit für das ^7Li und ^1H eine 90° -Impulsdauer von $20 \mu\text{sec}$ nicht überschritten und ein Signal-Rausch-Verhältnis von zehn bei einer Meßfrequenz von 4 MHz nicht unterschritten wird.

b. Aufbau für Hochtemperaturmessungen

Da die Substanzen bis zu Temperaturen von 800°C untersucht werden mußten, wurde ein elektrisch beheizter Probenkopf gebaut. Der Aufbau ist in der Abb. 3.6 dargestellt. Nach außen zu den Magnetpolschuhen hin durfte die Temperatur nicht höher sein als Raumtemperatur, es wurde deshalb außen ein Kühlmantel (KM) notwendig. Der Durchmesser des Kühlmantels war durch den größten Abstand der Polschuhe am Magneten von 48 mm begrenzt. Innerhalb des Kühlmantels mußten

die anderen Teile, Ofen (OF) und die Sende- und Empfangsspule (SP), in der sich die Probe während der Messung befand, eingebaut werden. Für die Metall-Teile durften nur nichtmagnetische Metalle bzw. Legierungen verwendet werden. Als Kühlmantel wurde Messing und für die Heizwicklung ein nichtmagnetischer Heizdraht (eine Legierung aus 80 % Ni und 20 % Cr (Chronix) der Firma Vereinigte Deutsche Metallwerke AG) verwendet. Für den Ofenkörper und die Halterungselemente wurde ein keramisches Material benutzt (Lava Grade A der Firma 3M Co.). Dieses Material kann in ungebranntem Zustand gut maschinell bearbeitet werden. Nach dem Glühen bei 1100 °C wird es hart.

1. Kühlmantel:

Als Kühlmantel (KM) wurden zwei Messingrohre mit einer Wandstärke von ca. 1 mm im Abstand von 1,5 mm zusammengelötet. In dem Zwischenraum fließt das Kühlwasser, das, um eine bessere Temperaturkonstanz zu erreichen, thermostatisiert wurde.

2. Ofen:

Die Länge des Ofens ergab sich aus der Forderung nach einem kleinen Temperaturgradienten über das Probenvolumen. Es wurde ein 190 mm langer Ofen gebaut mit einem Innendurchmesser von 22 mm. Damit wurde erreicht, daß in der Probe bei 500 °C ein Temperaturgradient von 1 °C/cm auftritt. Die Heizwicklung mußte bifilar gewickelt werden, damit kein zusätzliches Magnetfeld aufgebaut wurde.

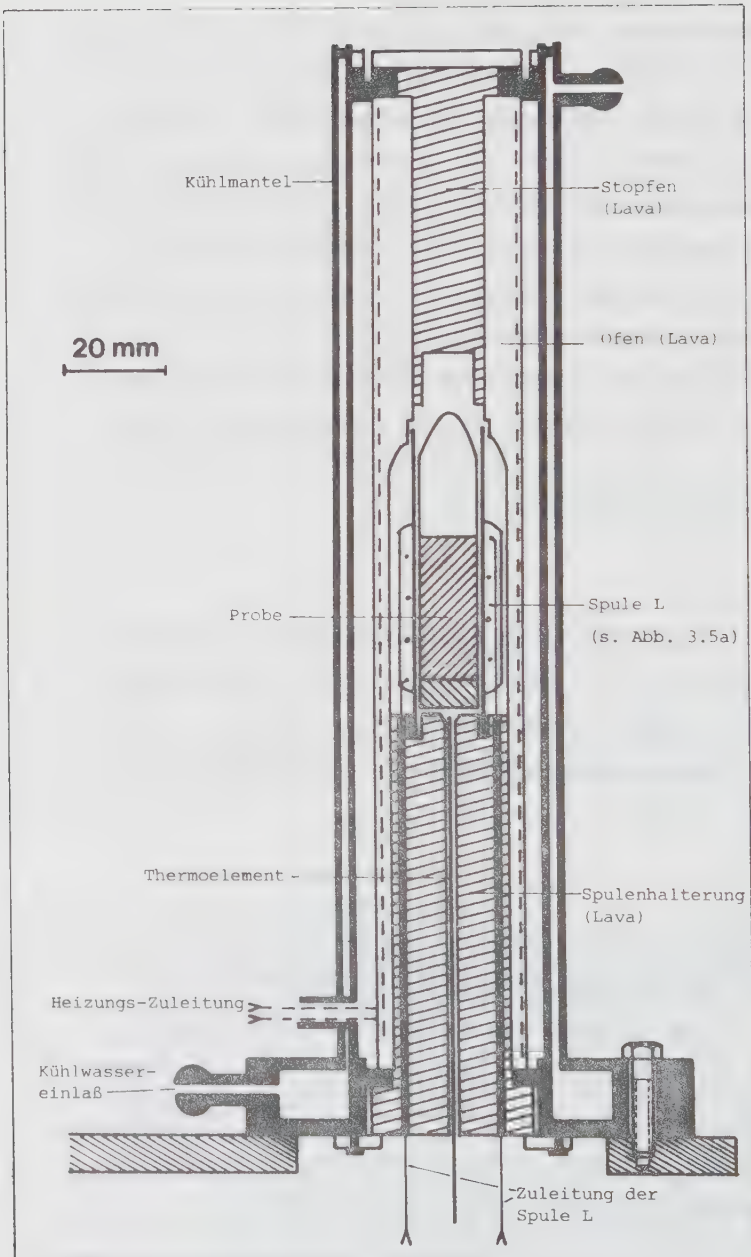


Abb. 3.6: Hochtemperaturprobenkopf (schematisch)

Es wurden zwei verschiedene Wicklungsarten ausprobiert:

- i. Eine "horizontale" Wicklung: auf den zylindrischen Ofenkörper wurden spiralförmig in der gesamten Länge 0,5 mm breite Rillen gedreht, in die die Heizdrähte eingelegt und mit einem keramischen Kleber festgeklebt wurden.

Heizwicklung und Spulenwicklung sind bei dieser Anordnung konzentrisch und wirken bei den gegebenen Dimensionen als Transformator, der Hochfrequenz-Impuls wird auf die Heizung übertragen. Dadurch wird die Sendeleistung für die Probe verringert, das heißt, man erhält nur ein sehr kleines Signal, verbunden mit sehr großen Impulszeiten. Hinzu kommt, daß die transformierten Impulse die Regelung der Heizung stören.

- ii. Diese Schwierigkeiten konnten behoben werden, indem die Heizwicklung vertikal gestaltet wurde. Auf den Lava-Zylinder wurden vertikal 24 Rillen $1 \times 1 \text{ mm}^2$ eingefäst. In diese Rillen wurden Degussit-Röhrchen (1 mm Außendurchmesser, 0,6 mm Bohrung) gelegt. Durch diese Röhrchen wurde der 5 m lange Heizdraht von 0,5 mm Durchmesser (20 Ohm bei Zimmertemperatur) gezogen. Als zusätzliche Halterung für die Heizröhrchen wurden drei 1 cm breite Ringe aus Lava über die gesamte Länge verteilt. Als Temperaturisolierung wurde der Ofen noch mit einem Keramik-Faser-Papier (Fiberax, beständig bis 2000°C) umwickelt.

3. Probenspule:

In der Mitte des Ofens befand sich die Probenspule (L). Für die Messung bei einer Meßfrequenz von 4 MHz wurde ein Silberdraht von 0,2 mm Durchmesser im Abstand von 0,1 mm über eine Länge von 30 mm auf ein dünnwandiges Quarzrohr gewickelt; die Anzahl der Windungen betrug ca. 85. Bei 20 MHz benötigt man wegen des festen Wertes der Kapazität im Resonanzkreis eine kleinere Spule von ca. 15 Windungen. Es wurde hier ein Silberdraht von 0,4 mm Durchmesser verwendet.

4. Temperaturmessung:

Die Temperatur wurde als Thermospannung unterhalb der Probe mit einem abgeschirmten Mantel-Thermoelement der Firma Philips und einem Digital-Voltmeter Typ 171 der Firma Keithley gegen eine Eis-Wasser-Mischung von 0 °C gemessen. Die Ablesegenauigkeit der Temperaturmessung betrug $\pm 10 \mu\text{V}$, das entspricht $\pm 0,2$ °C. Der gemessene Wert für die Temperatur und die Temperatur in der Probe konnten einander nach einer Eichung zugeordnet werden.

3.2 Herstellung der Proben

3.2.1 Reines Lithiumoxid

Da Li_2O mit dem in der Luft enthaltenen H_2O und CO_2 reagiert, wurden alle Proben in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre (Ar: 99,995%) präpariert.

Als Ausgangsmaterial für die Proben diente bei der Firma Merck (Darmstadt) gekauftes Li_2O , LAB-Qualität ohne Angaben der Verunreinigungen. Außerdem wurde Li_2O aus LiOH als Ausgangssubstanz (Merck) hergestellt.

Für eine erste Berechnung der Gesamt-Konzentration an Verunreinigungen im Li_2O wurde eine acidimetrische Titration nach folgendem Prinzip ausgeführt:

1. Eine eingewogene Menge an Li_2O wird in H_2O aufgelöst.



2. Die Menge an OH^- läßt sich durch Titration mit HCl bestimmen. Daraus ergibt sich ein errechneter Li^+ -Gehalt.

3. Die so bestimmte Menge Li^+ wird auf Li_2O umgerechnet. Da jede mögliche Verunreinigung schwerer ist als Li^+ und O^{2-} , würde das so berechnete Gewicht an Li_2O kleiner sein als das eingewogene.

Nun entsteht durch das Auflösen von Li_2O in H_2O eine alkalische Lösung, die bei der Titration aus der Luft CO_2 absorbiert, zusätzlich zu dem schon im H_2O gelösten CO_2 . Da dies das Ergebnis verfälschen würde, wurde die Analyse

folgendermaßen durchgeführt:

Eine bestimmte Menge an Li_2O (ca. 50 mg) wurde auf $\pm 0,03$ mg genau eingewogen und durch eine bekannte Menge HCl-Lösung im Überschuß neutralisiert. Der HCl-Überschuß wurde dann mit einer n/10-NaOH-Lösung zurücktitriert. Für das gekaufte Lithiumoxid, das nicht unter Vakuum getrocknet wurde (s.u.), wurde im Mittel ein errechneter Gehalt an Li_2O von $(99,2 \pm 0,1)$ Gewichtsprozent gefunden.

Eine Analyse mittels Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS) derselben Substanz ergab Verunreinigungen mit folgenden Konzentrationen (Angaben in Mol Verunreinigung in einem Mol Li_2O)

Na	$= 7 \cdot 10^{-4}$
K	$= 8 \cdot 10^{-4}$
Mg	$= 8 \cdot 10^{-7}$
Ca	$= 7 \cdot 10^{-7}$
Ba	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Sr	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Cr	$= 4 \cdot 10^{-6}$
Fe	$= 3 \cdot 10^{-5}$
Cu	$= 2 \cdot 10^{-6}$
Al	$= 4 \cdot 10^{-5}$

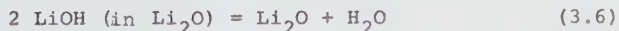
Schwieriger als die Analyse auf Kationen ist die Bestimmung der Konzentration der Anionen. Enthalten sind im Li_2O OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- und SO_4^{2-} . Cl^- wurde durch eine Fällung als AgCl aus einer konzentrierten Lösung von ca. 100 mg Li_2O in HNO_3 qualitativ als schwache Trübung nachgewiesen. Ein Vergleich mit dem AgCl-Niederschlag einer Lösung bekannter Cl^- -Konzentration ergab als Cl^- -Gehalt in einem Mol Li_2O zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol. Eine Fällung von SO_4^{2-} und Ba^{2+} zeigt keinen BaSO_4 -Niederschlag. Vermutlich liegt SO_4^{2-} als schwerlösliches

Erdalkalisulfat vor.

Die maximale Konzentration an OH^- und CO_3^{2-} kann abgeschätzt werden. In 30 g Li_2O ($\hat{=}$ 1 mol) sind nach dem Resultat der Titration 240 mg als Verunreinigung enthalten, die Ergebnisse der AAS-Analysen ergeben als Summe ca. 50 mg; dabei wurde berücksichtigt, daß die Alkali-Ionen bei der Titration schon erfaßt worden sind, Erdalkali-Ionen dagegen nicht, da sie als schwerlösliche Sulfate vorliegen. Die Summe der Verunreinigungen an Anionen würde somit 190 mg betragen, wovon wiederum ca. 50 mg auf Cl^- und SO_4^{2-} entfallen. Der Rest würde von OH^- und CO_3^{2-} herrühren. Nimmt man allein OH^- an, würden 140 mg einer maximalen Konzentration von 1,6 Molprozent entsprechen. Wäre nur CO_3^{2-} vorhanden, ergäbe sich ein maximaler Gehalt von 0,3 Molprozent. Im Li_2O liegen beide Ionen nebeneinander vor, ihre einzelnen Konzentrationen sind also geringer; hinzu kommt, daß nicht auf alle möglichen Verunreinigungen analysiert wurde.

Da die maximale Konzentration an OH^- -Ionen in derselben Größenordnung liegt wie die der Dotierung mit MgO , wurde versucht, die OH^- -Ionen aus dem Lithiumoxid zu entfernen. Weiterhin wurden zwei Proben (Nr. 1 und Nr. 2) aus Li_2O mit verschiedenen Gehalten an OH^- -Ionen hergestellt, um den Einfluß einer OH^- -Dotierung zu studieren.

OH^- läßt sich aus Li_2O durch eine thermische Zersetzung entfernen



Eine thermodynamische Überlegung zeigt aber sofort, daß das Gleichgewicht bei dieser Reaktion nicht vollständig auf die

rechte Seite verschoben werden kann:

Für LiOH mit wenig Li₂O sind die H₂O-Dampfdrücke bekannt, es gilt nach Gregory (Gregory 1955) folgende Beziehung:

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -\frac{7073}{T} + 2,102 \lg T - 2,54 \cdot 10^{-3} T + 2,767 \quad (3.8)$$

Der Index [°] soll andeuten, daß sich der Dampfdruck auf das "reine" Lithiumhydroxid bezieht. Aus (3.8) berechnet man unter anderem folgende Dampfdrücke:

T °C	P _{H₂O} [°] [Torr]
260	10 ⁻⁴
450	10 ⁻²
650	75

Für das Gleichgewicht der Reaktion in Gl. (3.6) gilt

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{LiOH}}^2} = K(T)$$

wobei für reines LiOH $a_{\text{LiOH}} = 1$ ist und für gelöstes LiOH in einer Abschätzung die Aktivität gleich dem Molenbruch gesetzt werden kann. Weiterhin ist K(T) für reines LiOH bekannt:

$$K(T) = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$$

Damit wird

$$x_{\text{LiOH}} = \left[\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} \right]^{1/2}$$

Daraus berechnet sich der Molenbruch von LiOH bei einem (durch das erreichbare Endvakuum einer Vakuumapparatur) vorgegebenen Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr für 450°C zu $7 \cdot 10^{-2}$ und für 650°C zu etwa 10^{-3} . Temperaturen höher als 650°C können für die Zersetzung nicht gewählt werden, da dann LiOH mit dem Gefäßmaterial (Quarzglas) zu reagieren beginnt.

Probe Nr. 1 und Probe Nr. 2

Im Handschuhkasten wurde in ein Quarzrohr (Außendurchmesser 9 und 13 mm) Li_2O eingefüllt. Dieses Röhrchen wurde an eine Vakuumapparatur mit einem Enddruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr angeschlossen. Die Substanz wurde vorsichtig bis $(650 \pm 20)^\circ\text{C}$ aufgeheizt und bei dieser Temperatur 18 Stunden gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich der Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr wieder eingestellt. Unter Erhaltung des Vakuums wurde das Röhrchen zu einer Ampulle (Probe Nr. 1) abgeschmolzen. Eine acidimetrische Titration einer gleichbehandelten Probe ergab als theoretischen Li_2O -Gehalt $(99,4 \pm 0,1)$ Gewichtsprozent, das würde einer maximalen Konzentration von $9 \cdot 10^{-3}$ für OH^- bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ für CO_3^{2-} entsprechen.

Die Probe Nr. 2 wurde nur bis $(450 \pm 40)^\circ\text{C}$ aufgeheizt, bei dieser Temperatur etwa eine Stunde gehalten (in dieser Zeit hat der Druck wieder den Wert $5 \cdot 10^{-5}$ Torr erreicht) und unter Vakuum abgeschmolzen.

Verfahren zur Herstellung von Li_2O gehen von folgenden Reaktionen aus:

a) Zersetzung von LiOH



b) Zersetzung von Li_2CO_3



c) Zersetzung von Li_2O_2



Die Reaktion a) wurde oben schon diskutiert; es ist nicht zu erwarten, daß der Anteil an Verunreinigungen bei eigener Herstellung des Lithiumoxids wesentlich kleiner ist als im gekauften Lithiumoxid.

Ein Vergleich der Dampfdrücke von H_2O und CO_2 über LiOH bzw. LiCO_3 zeigt sofort, daß die Zersetzung von Li_2CO_3 noch weniger Erfolg verspricht: Im ganzen Temperaturbereich ist $P(\text{CO}_2) < P(\text{H}_2\text{O})$. Ein Versuch von Johnson et al. (Johnson 1975), aus Li_2CO_3 Lithiumoxid herzustellen, zeigt deutlich die Schwierigkeiten auf: Nach vier Tagen Reaktion bei 700°C unter Vakuum war ein CO_3^{2-} -Gehalt von 0,35 Molprozent erreicht, bei weiterer Zersetzung bei 800°C betrug der Carbonat-Anteil nach 14 Tagen immer noch 0,1 Molprozent.

Da der Sauerstoffdruck über Li_2O_2 schon bei 200°C größer als 1 atm ist ($\text{Gmelin: } P_{\text{O}_2}(198^\circ\text{C}) = 790 \text{ Torr}$) schien der Weg zur Herstellung von Li_2O über die Zersetzung des Peroxids am vielversprechendsten zu sein.

Probe Nr. 3

Zunächst wurde Li_2O_2 nach folgender Vorschrift dargestellt (Moeller 1957):

10 g LiOH (Fa. Merck, LAB Qualität) wurden eingewogen und in ca. 1 l Äthanol (98 Prozent) im Rückfluß gekocht. Dem

Äthanol wurden vorher ca. 50 ml H_2O zugesetzt, um das Lithiumhydroxid besser zu lösen. Nach mehrstündigem Kochen wurde die Lösung im heißen Zustand filtriert und erneut im Rückfluß zum Sieden gebracht. Es war keine erneute Niederschlagsbildung zu beobachten. In die klare Lösung wurde eine 30-prozentige H_2O_2 -Lösung, die vorher 1:1 mit Äthanol verdünnt worden war, in der Siedehitze langsam eingetropft. Es fällt ein weiß-gelblicher, schuppenartiger Niederschlag aus. Er besitzt nach Angaben der Literatur die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Der Niederschlag wurde durch Abdekantieren vom Lösungsmittel abgetrennt und mit 250 ml Äthanol unter Rückfluß zweimal gekocht; danach wurde in einem Vakuum-Exsikkator über P_2O_5 sieben Tage getrocknet. Nach Angaben der Literatur entsteht dabei $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Zersetzung zu Li_2O

Das getrocknete Lithium-Peroxid wurde im Handschuhkasten in ein Rohr aus Duran-Glas eingefüllt und bei Raumtemperatur evakuiert. Es wurde stufenweise vorsichtig auf 50, 80, 160 und 300 °C aufgeheizt, dabei wurde jedesmal gewartet, bis sich ein Vakuum von 10^{-3} Torr wieder eingestellt hatte. Anschließend wurde bis 500 °C weiter aufgeheizt, bis ein Endvakuum von 10^{-4} Torr erreicht wurde. Das Produkt ist ein weißes Pulver, das für die Messung unter Luftabschluß in ein Quarzrohr umgefüllt wurde. Dieses wurde unter Vakuum bis 600 °C aufgeheizt und abgeschmolzen (Probe Nr. 3). Wenn bei der Zersetzung die Temperatur zu schnell erhöht wurde, erhielt man statt eines weißen Pulvers eine graue Substanz, in der vermutlich Rückstände des bei der Pyrolyse des Lösungsmittels Äthanol entstandenen Kohlenstoffs enthalten waren.

3.2.2 Dotiertes Lithiumoxid (Probe Nr. 4 und Nr. 5)

Zur Untersuchung der Platzwechselprozesse in Li_2O wurden Proben hergestellt, in denen dem Lithiumoxid MgO als Dotierung zugesetzt war.

MgO (Fa. Merck, p.a. Qualität) mußte vor der weiteren Verarbeitung getrocknet werden. Dazu wurde das Magnesiumoxid in ein Quarzrohr eingefüllt und dieses evakuiert. Beim Aufheizen trat ab 250°C eine starke Gasentwicklung ein. Die Temperatur wurde bis auf 630°C gesteigert und hier solange gehalten, bis sich wieder ein Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr eingestellt hatte.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Proben Nr. 4 und 5 dienten mit Probe 1 identisches Li_2O und getrocknetes MgO .

Im Handschuhkasten wurde eine berechnete Menge Li_2O und MgO gut durchmischt, dann zu Tabletten von 7 mm Durchmesser und 1 mm Höhe mit einer Kraft von 2-3 Tonnen zusammengepreßt. Für die Probe 4 wurden die Tabletten in einem MgO -Tiegel unter N_2 -Atmosphäre bei 1100°C für 5 Stunden getempert, in einem mit P_2O_5 gefüllten Exsikkator abgekühlt, in ein Quarzröhrchen gefüllt, bis 650°C unter Vakuum ausgeheizt und zu einer Ampulle abgeschmolzen.

Für die Probe 5 wurden die Tabletten in ein Quarzröhrchen eingefüllt, bei 650°C unter Vakuum ausgeheizt und zu einer Ampulle zugeschmolzen. Diese Ampulle wurde drei Tage lang bei 800°C getempert. Die Probe Nr. 4 enthielt Li_2O mit 10 Molprozent MgO , bei Probe Nr. 5 waren 3 Molprozent MgO zugesetzt.

3.2.3 Lithiumhydrid

Das Lithiumhydrid wird durch die direkte Reaktion von Lithium-Metall mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb der Schmelztempertur des Lithiumhydrids hergestellt. In der Literatur sind zu der Herstellung verschiedene Apparaturen beschrieben worden, für die Herstellung von polykristallinem LiH unter anderem von Messer (Messer 1964) sowie für LiH-Einkristalle von Pretzel et al. (Pretzel 1962) und von Holcombe und Johnson (Holcombe 1973). Das Hauptproblem bei der Herstellung des Lithiumhydrids ist die "Reaktivität" des Lithiumhydrids und des im Gleichgewicht befindlichen Lithium-Dampfes, da nur wenige Metalle bzw. Metall-Legierungen bekannt sind, die bei der relativ hohen Temperatur gegenüber geschmolzenem Lithiumhydrid und Li-Dampf resistent sind.

Als zusätzliches Problem stellt sich die Reinheit des verwendeten Lithium-Metalls dar, das durch verschiedene Elemente verunreinigt ist. Deshalb ist es notwendig, das Metall vor der Verwendung von den Verunreinigungen (u.a. Sauerstoff, Stickstoff und die Metalle wie Alkali- und Erdalkali-Metalle) zu befreien. Dafür wird eine Vakuum-Destillation durchgeführt; auch hierzu sind in der Literatur verschiedene Apparaturen beschrieben worden (Baker 1953, Douglas 1955, Schmidt 1966).

Am Lithiumhydrid sollen die Platzwechselvorgänge der beiden Ionen (H^- und Li^+) untersucht werden. Die in Kap. 1.2.2 durchgeführte Überlegung hat gezeigt, daß die Interpretation der Ergebnisse wesentlich erleichtert wird, wenn die Fehlstellen-Konzentration im Lithiumhydrid durch O^{2-} (als Li_2O) konstant gehalten wird.

Deshalb ist die Reinheitsanforderung an das Lithiumhydrid bezüglich des Li_2O -Gehalts nicht sonderlich groß. Aus diesem Grund wird industriell hergestelltes Lithiumhydrid verwendet:

1. Lithiumhydrid der Firma Koch-Light Laboratories; hellgraues feinkristallines Material mit einer Kristallitgröße von etwa 1 μm .
2. Lithiumhydrid der Firma Metallgesellschaft; grauer Schmelzkörper in Form von Platten, die eine Dicke von etwa 5 mm und eine Kantenlänge von etwa 100 mm besitzen.

Da das Lithiumhydrid eine luftempfindliche Substanz ist, wurden alle Proben in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre (Ar: 99,995 %) präpariert.

Eine Analyse dieser beiden Sorten Lithiumhydrid mittels Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS-Analyse) ergibt innerhalb 15 Prozent für beide die gleichen Verunreinigungskonzentrationen. In der Tabelle 3.1 ist das Ergebnis dieser Analyse tabelliert. Als Vergleich ist das vom Hersteller angegebene Analysenergebnis eingetragen.

Bei einer Kernresonanz-Untersuchung kann als Probengefäß nur ein nicht metallischer Werkstoff verwendet werden, normalerweise wird Glas bzw. Quarz-Glas verwendet. Da das Lithiumhydrid mit Glas reagiert, muß untersucht werden, wie schnell die Reaktion ist. Außerdem muß die Temperaturgrenze für die Verwendung von Glas ermittelt werden. Bei der Reaktion von Lithiumhydrid mit Glas kann man zwei Effekte beobachten:

1. Bei Temperaturen oberhalb 400 °C wird das Glasgefäß braun und später schwarz, und zwar sowohl an den Stellen, die mit dem festen Lithiumhydrid direkt in Berührung stehen, als auch oberhalb dieser Stellen. Deshalb ist es zu vermuten, daß die Reaktion auch über die Gasphase stattfindet; vermutlich reagiert der im Gleichgewicht mit dem LiH befindliche Li-Dampf mit dem Glas.
2. Außerdem wurde ein dauernder Druckanstieg beobachtet. Das einzige Gas, das bei der Reaktion mit dem Glas entstehen kann, ist Wasserstoff, da die anderen deutbaren gasförmigen Reaktions-Produkte mit dem Lithiumhydrid weiter reagieren würden.

Tabelle 3.1: Ergebnis der AAS-Analyse für das verwendete LiH
(Angaben in Molenbruch)

Element	Eigene Analyse	Angaben des Herstellers	
		Metallges.	Koch-Light
Na	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
K	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ca	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Sr	$< 6 \cdot 10^{-7}$	-	-
Ba	$< 7 \cdot 10^{-6}$	-	-
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Fe	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-
Al	$< 2 \cdot 10^{-6}$	-	$< 10^{-7}$
Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$< 6 \cdot 10^{-5}$
N	-	-	10^{-4}
Cl	-	-	$3 \cdot 10^{-4}$

Die Beobachtung der beiden Effekte kann dazu dienen, qualitativ die Geschwindigkeit für die Reaktion vom Lithiumhydrid mit dem Glas anzugeben.

Der Druckanstieg beim Aufheizen von LiH in einem Glasgefäß wird verfolgt. Für die beiden Arten LiH deutet sich bei einer Temperatur um 250 °C ein Unterschied an. Bei dem Lithiumhydrid von der Firma Koch-Light Lab. beobachtet man im Gegensatz zum anderen LiH einen rapiden Druckanstieg, obwohl bis zu dieser Temperatur das Glas selbst keine Verfärbung zeigt. Diese Beobachtung kann auf die bei dieser Temperatur einsetzende Reaktion zwischem dem an der Oberfläche der Kristallite befindlichen Lithiumhydroxid mit dem Lithiumhydrid unter H_2 -Entwicklung zurückgeführt werden (s. Gl. (1.21)). Es ist deshalb zu vermuten, daß dieses LiH wegen der feinkristallinen Form auf seiner Oberfläche Lithiumhydroxid enthält.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis etwa 400 °C findet nur eine langsame Reaktion statt - das Glas wird nur leicht hellbraun und der Druck steigt relativ langsam an. Bei einer Temperatur von 550 °C wird der Druckanstieg merklich schneller. Zwischen 620 °C und 640 °C werden dann alle ausprobierten Glassorten (Duran, Supremax und Quarz) innerhalb einiger Minuten zerstört.

Im allgemeinen wird die Probe bei der Kernresonanz-Untersuchung in einer geschlossenen Glas-Ampulle gemessen. Dies ist jedoch für Untersuchungen an LiH oberhalb von 450 °C nicht möglich. Einige Lithiumhydrid-Proben, die in einer Ampulle abgeschmolzen waren, hielten zwar Temperaturen bis 550 °C stand, die meisten platzten jedoch bereits bei 450 °C.

Da die Messung bis in die Nähe des Schmelzpunktes von LiH durchgeführt werden sollte, wurde das Lithiumhydrid in ein Bornitrid-Gefäß gefüllt und dieses dann erst in ein Probenrohr aus Glas gestellt. LiH reagiert zwar auch mit Bornitrid, aber das Bornitrid-Gefäß wird dabei nicht zerstört. Man kann im BN-Gefäß LiH sogar schmelzen.

Aus dieser Voruntersuchung kann man folgendes schließen:

1. Bis zu Temperaturen von 450°C läßt sich das LiH in einer abgeschmolzenen Ampulle aus Glas messen. Der H_2 -Druck steigt dabei ständig an und die Ampulle kann platzen, wenn ein zu großer Wasserstoff-Druck in der Ampulle erreicht wird.
2. In einem "offenen" Glasgefäß, in dem der Druck nicht beliebig steigen kann, kann man LiH bis etwa 620°C untersuchen.
3. Für Temperaturen oberhalb 620°C muß zwischen Glas und Lithiumhydrid Bornitrid verwendet werden.

Da sich bei der Messung bei höheren Temperaturen als 450°C der Wasserstoff-Druck ständig ändert - damit verbunden ist eine Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung - wird die Messung in einer "offenen" Anordnung durchgeführt. Der Druck des Wasserstoffs wird durch die in Abb.3.7 dargestellte Apparatur konstant gehalten.

Das Probengefäß befindet sich während der Messung in einem Hochtemperaturprobenkopf (s. Kap. 3.1.2.1). Vor dem Aufheizen der Probe wird bei geschlossenem Hahn H_2 und H_5 die gesamte Apparatur evakuiert, bis ein Vakuum von 10^{-5} Torr erreicht ist.

Die Kühlfalle K_1 wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Anschließend erfolgt eine vier- bis fünfmalige "Spülung" der Apparatur mit Wasserstoff. Dafür wird der Hahn H_1 geschlossen und durch den Hahn H_3 Wasserstoff (99,995 %) gefüllt und wieder evakuiert. Bei der letzten "Spülung" wird die Kühlfalle K_2 durch flüssigen Stickstoff gekühlt und der Hahn H_5 zur Probe geöffnet. Daran anschließend wird nochmals evakuiert und die gesamte Apparatur mit dem gewünschten Wasserstoff-Druck gefüllt. Während der Messung sind die Hähne H_1 , H_2 und H_3 geschlossen.

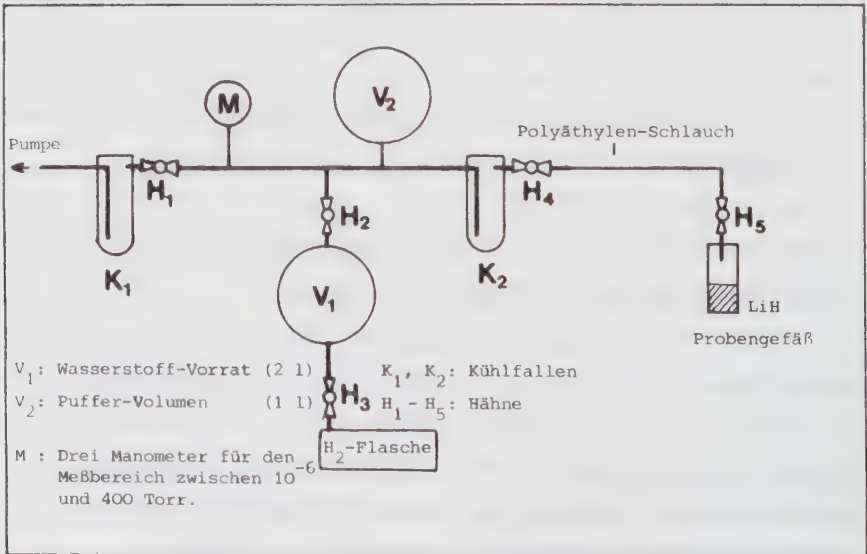


Abb. 3.7: Apparatur zur Konstanthaltung des Wasserstoff-Druckes (schematisch).

4. Meßergebnisse und Auswertung

4.1 Lithiumoxid

4.1.1 Breitlinienmessungen

In Abb. 4.1 ist die Absorptionslinienbreite ΔH_w (Gauß) von ^7Li im reinen Lithiumoxid (Probe Nr. 1) und in einem mit 10 Molprozent Magnesiumoxid getemperten Lithiumoxid (Probe Nr. 4) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

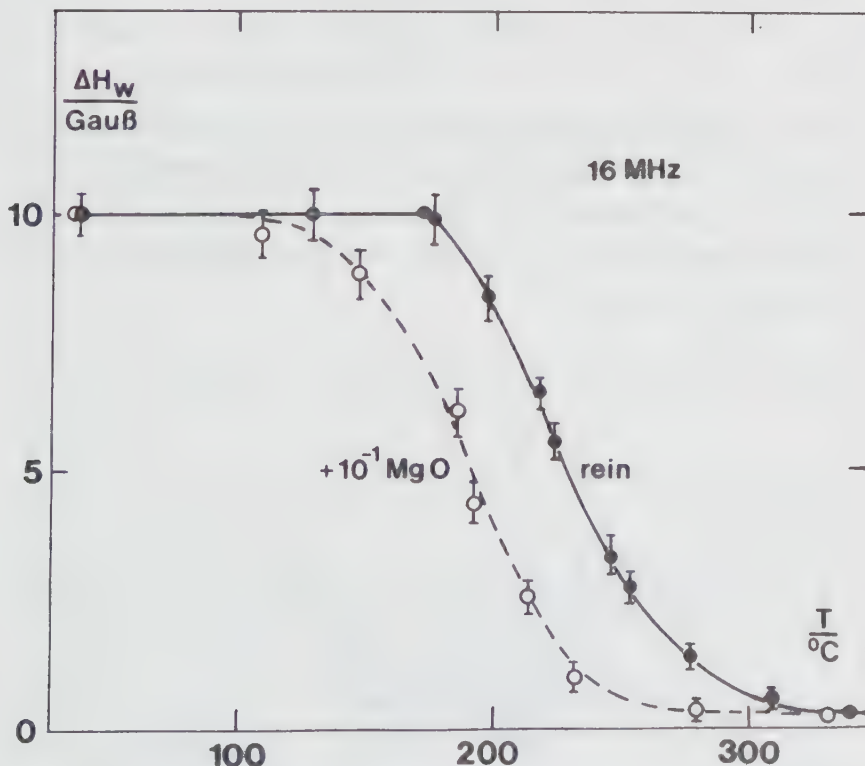


Abb. 4.1: Temperaturabhängigkeit der Kernresonanz-Linienbreiten von ^7Li in Li_2O .

Der Zusatz von MgO verursacht eine Verschiebung der Linienverschmälerung zu tieferer Temperatur. An dieser Probe wird der halbe Wert der statischen Linienbreite von 5 Gauß bereits bei $(190 \pm 4)^{\circ}\text{C}$ erreicht, während sie im reinen Lithiumoxid erst bei $(228 \pm 4)^{\circ}\text{C}$ eintritt. Dieser Effekt bedeutet eine Erhöhung der Li^+ -Platzwechselfrequenz durch den MgO-Zusatz.

Für die Berechnung der Korrelationszeit τ_c aus der Linienbreitenmessung nach Gl. (2.27) ist es notwendig, die Linienform zu berücksichtigen.

Die Form einer Linie wurde folgendermaßen analysiert (s. Abb. 4.2): Der Abstand der Extremwerte (ΔH_w) und die Höhe der Extremwerte der differenzierten Linie werden willkürlich gleich eins gesetzt. Dann wurde in verschiedenen Höhen der differenzierten Linie die "Breite" ausgemessen und zu ΔH_w in Beziehung gesetzt. Dieser Wert wurde mit dem entsprechenden Wert für eine Gauß- bzw. Lorentz-Funktion verglichen (s. Tab. 4.1).

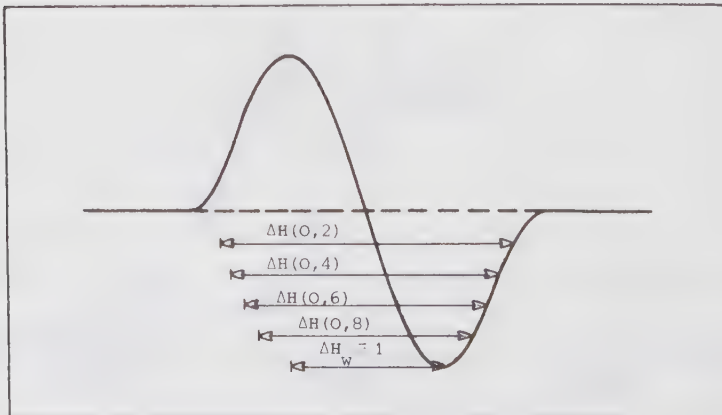


Abb. 4.2: Methode zur Analyse der Linienform aus dem differenzierten Meßsignal

Neben diesem Verfahren gibt auch das Verhältnis des Wendepunktsabstandes zur Halbwertsbreite einer Linie $\Delta H_w / \Delta H_{1/2}$ einen Hinweis auf die Form der Linie. Im Falle einer gaußförmigen Linie sollte das Verhältnis 1,18 betragen, im Falle einer lorentzförmigen Linie dagegen nur 0,58.

In der Tabelle 4.1 sind für das reine Lithiumoxid diese Verhältnisse für verschiedene Meßtemperaturen zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Untersuchung der Linienform für ${}^7\text{Li}$ in reinem Li_2O (Probe Nr. 1)

$T/^\circ\text{C}$	ΔH_w	$\Delta H(0,8)$	$\Delta H(0,6)$	$\Delta H(0,4)$	$\Delta H(0,2)$	$\Delta H_w / \Delta H_{1/2}$
25	≈ 1	1,4	1,6	1,7	1,9	1,0
175	≈ 1	1,4	1,7	1,8	2,0	1,0
197	≈ 1	1,3	1,5	1,7	2,1	0,94
253	≈ 1	1,3	1,7	2,2	3,0	0,58
277	≈ 1	1,6	2,1	2,8	3,8	0,55
309	≈ 1	1,9	2,9	3,4	4,2	0,47
339	≈ 1	2,1	2,8	3,6	4,7	0,44
Gauß	≈ 1	1,5	1,8	2,1	2,5	1,18
Lorentz	≈ 1	1,65	2,1	2,7	3,8	0,58

Die Linienform ändert sich im Bereich der Linienverschmälnerung, der Übergang findet bei ca. 200 °C statt. Die Linienform entspricht für Temperaturen kleiner als 200 °C nicht genau einer Gauß-Kurve, ist dieser aber ähnlich. Die Flanke der Absorptionslinie fällt etwas steiler ab als bei einer Gauß-Kurve mit dem gleichen Wendepunktabstand.

Bei 277 °C gleicht die Linienform dann einer Lorentz-Kurve, weicht aber bei höheren Temperaturen von dieser Form wieder etwas ab.

In der Tabelle 4.2 sind die aus ΔH_w nach Gl. (2.27)

$$\tau_c = \frac{a \cdot b}{\gamma \cdot \Delta H_w} \cdot \tan \left[\frac{2\pi}{a^2 b^2} \left(\frac{\Delta H_w}{\Delta H_w^0} \right)^2 \right]$$

berechneten τ_c -Werte für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Die Änderung der Linienform wird durch schrittweises Anpassen des Faktors $a \cdot b$ berücksichtigt. Für ΔH_w^0 wurde der experimentelle Wert von 10 Gauß eingesetzt.

Tabelle 4.2: Auswertung der Bewegungsverschmälnerung von ^7Li in reinem Li_2O (Probe Nr. 1)

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{10^3 \cdot K}{T}$	$\frac{\Delta H_w}{\text{Gauß}}$	$a \cdot b$	$-\lg \tau_c$
197	2,128	8,4	2	4,64
213	2,037	6,5	2	4,94
223	2,016	5,5	1,8	5,0
246	1,927	3,3	1,8	5,25
253	1,901	2,6	1,5	5,28
277	1,818	1,2	1,15	5,50
309	1,718	0,47	1,15	5,91
310	1,715	0,42	1,15	5,96
339	1,634	0,22	1,15	6,24

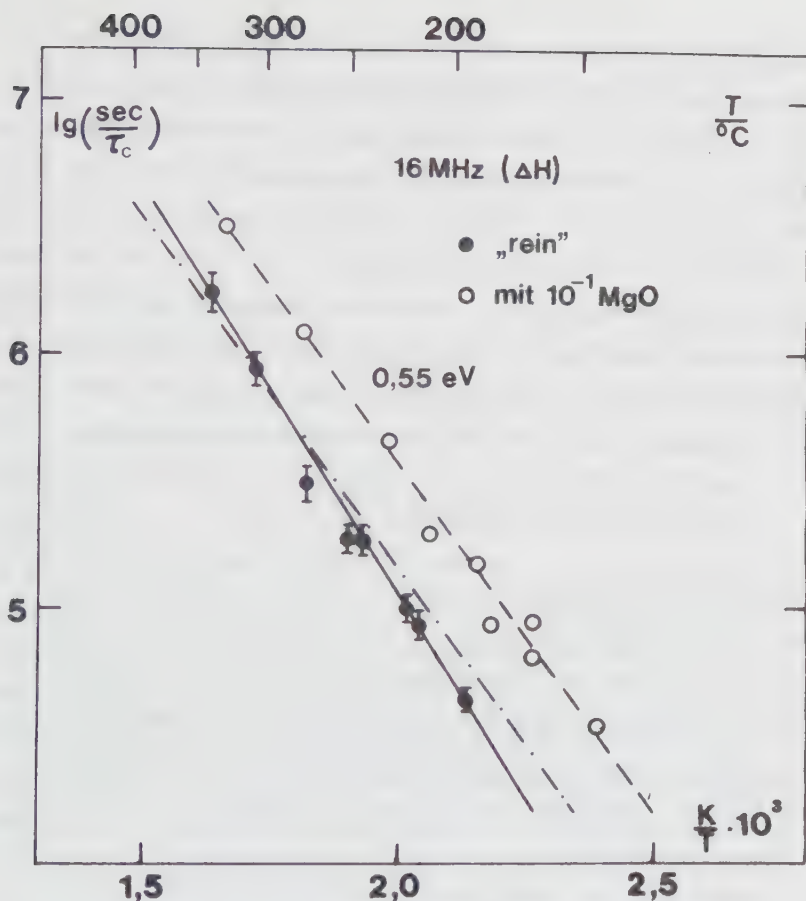


Abb. 4.3: Korrelationszeit τ_c für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

In der Abb. 4.3 sind für das reine Lithiumoxid (Probe 1) die τ_c -Werte aus der Tabelle 4.2 in einer Arrhenius-Darstellung, $\lg \tau_c$ als Funktion von $1/T$, gezeichnet. Die durchgezogene Gerade entspricht einer Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit

$$\tau_c = 1,9 \cdot 10^{-12} \exp \frac{(0,63 \pm 0,06) \text{ eV}}{kT} \quad (4.1)$$

Außerdem ist zum Vergleich die an der gleichen Probe aus T_1 -Messungen gewonnene Temperaturabhängigkeit von τ_c (s. Kap. 4.1.2.1) als gestrichelt punktierte Gerade eingezeichnet. Die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven ist gut.

Die Linienverschmälnerung an dem mit 10 Molprozent MgO getemperten Lithiumoxid wurde ähnlich ausgewertet. Die τ_c -Werte sind ebenfalls in Abb. 4.3 eingezeichnet (gestrichelte Gerade). Für τ_c ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\tau_c = 7,9 \cdot 10^{-12} \exp \frac{(0,55 \pm 0,06) \text{ eV}}{kT} \quad (4.2)$$

Da sich die Steigungen der Geraden in Abb. 4.3 für die reine und dotierte Probe voneinander kaum unterscheiden, ist also zu vermuten, daß die Linienverschmälnerung durch die Platzwechselvorgänge im Fremdfehlordnungsbereich bestimmt wird. In diesem Bereich sollte die Korrelationszeit der Teilchen (Li^+ -Ionen) umgekehrt-proportional zur Konzentration der Leerstellen sein.

Die Messung ergibt eine Verschiebung der Verschmälnerung um $\Delta T = (38 \pm 8)^\circ\text{C}$, das müßte bei einer Aktivierungsenergie von 0,55 eV einer Änderung der Korrelationszeit um einen Faktor 2,8 entsprechen.

Schätzt man dagegen die Leerstellen-Konzentration in den beiden Proben ab, müßten sich die Korrelationszeiten mindestens um einen Faktor 10 unterscheiden. Eine Analyse der reinen Probe ergab nämlich eine Verunreinigung an LiOH von maximal $8 \cdot 10^{-3}$ (Molenbruch) bei einer MgO-Dotierung der anderen Probe von $5 \cdot 10^{-2}$. (Der Einbau sowohl von OH^- als auch von Mg^{2+} erzeugt Kationenleerstellen, siehe S. 9).

Eine Erklärung der viel kleineren Verschiebung der Linienverschmälerung gegenüber der abgeschätzten kann in einer begrenzten Löslichkeit von MgO zu suchen sein. In dem Fall würde sich bei jeder Meßtemperatur eine Sättigungskonzentration an MgO einstellen, damit verbunden ist zwangsläufig eine von der Temperatur abhängige Kationenleerstellen-Konzentration V'_{Li} . Dadurch würde man einen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit von τ_c zwischen der dotierten und der reinen Probe erwarten. Die Energie müßte in der dotierten Probe größer sein; gefunden wurde aber innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen der gleiche Wert. Diese Beobachtung kann nur erklärt werden, wenn die Leerstellenkonzentration trotz der begrenzten Löslichkeit konstant ist. Eine quasi-konstante Konzentration könnte durch kinetische Hemmungen verursacht werden, da für die Ausscheidung von MgO die Magnesiumdiffusion maßgebend ist. Da die Messung der Linienverschmälerung bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt wird und die dotierte Probe bei etwa 800 °C getempert worden ist, kann beim Abkühlen die Konzentration des MgO an irgendeiner Temperatur dazwischen eingefroren worden sein.

Die Bewegungsverschmälerung läßt sich nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich beobachten, in dem die Korrelationszeit zwischen 10^{-4} und 10^{-7} sec beträgt. Zu höheren Temperaturen hin entzieht sie sich dadurch der Messung, daß die Linienbreite kleiner wird, als sie schon durch die Magnetfeldinhomogenität bedingt ist.

Im übrigen ist die Auswertung der Verschmälerung wegen der Unsicherheit in der Linienform problematisch. Deshalb sind T_1 -Messungen zu höheren Temperaturen hin eine gute Ergänzung.

4.1.2 Spin-Gitter-Relaxationszeit-Messungen

4.1.2.1 ^7Li in "reinem" Lithiumoxid

Im ganzen Meßbereich zwischen 250 und 780 °C wurde für die Zeitabhängigkeit der Kernmagnetisierung $M_Z(t)$ ein einfaches Zeitgesetz 1. Ordnung beobachtet. Eine Auftragung von $\ln [M_Z^0 - M_Z(t)]$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t zwischen dem 180° und dem 90°-Impuls ergab eine Gerade.

Die Steigung dieser Geraden ist die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$. Diese wurde aus 30 bis 40 Meßwerten $M_Z(t_i)$ in dem Bereich $0 < t_i < 2,5 T_1$ durch eine lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

Die Meßergebnisse für die Relaxationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur für die Larmorfrequenzen 4, 12 und 20 MHz sind in Abb. 4.4 dargestellt. Die über den Meßpunkten eingezeichneten Kurven sind die später noch näher beschriebenen theoretisch berechneten Verläufe. In den beiden Fällen, in denen bis 780 °C gemessen wurde (4 und 20 MHz), erkennt man ein Maximum der Relaxationsrate.

Die maximale Relaxationsrate durch die Kerndipol-Dipol-Wechselwirkung der diffundierenden Ionen läßt sich im Fall eines Ein-Spin-Systems exakt ausrechnen, dadurch kann diese Berechnung als Überprüfung der Relaxation nach diesem Mechanismus herangezogen werden.

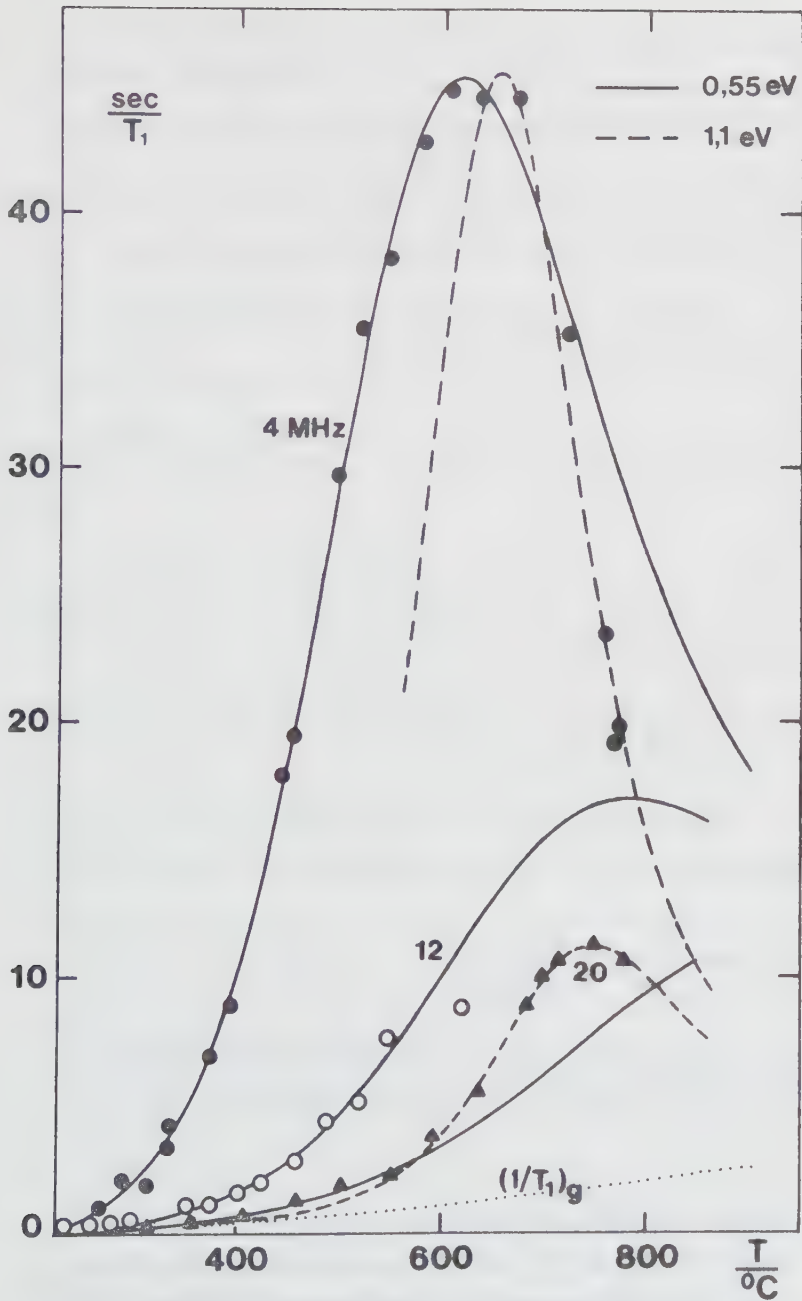


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate von ^7Li in Li_2O ohne Dotierung.

Daß es sich im Falle von ${}^7\text{Li}$ in Li_2O um ein Ein-Spin-System handelt, kann durch die Abschätzung des Relaxationsbeitrages von ${}^7\text{Li}$ durch ${}^6\text{Li}$ geschlossen werden. Eine Abschätzung dieses Beitrages ergibt für eine Meßfrequenz von 20 MHz für $(1/T_1)^* {}^1) = 0,07 \text{ sec}^{-1}$ und damit $T_1 = 14 \text{ sec}$. Gemessen wurden T_1 -Werte bei 20 MHz von weniger als 2 sec.

Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate gilt in einem solchen Fall aus Gl. (2.29) und Gl. (2.30)

$$(1/T_1)_d = \frac{3}{2} \cdot \gamma_{\text{Li}}^4 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \left\{ J(\omega_0) + 4 \cdot J(2\omega_0) \right\} \quad (4.3)$$

Die Spektraldichte $J(\omega_0)$ ist die Fourier-Transformierte der für den Platzwechselprozeß charakterisierenden Autokorrelationsfunktionen.

Für die Spektraldichte $J(\omega_0)$ wurden die beiden im Kap. 2.4 erwähnten Spektraldichten angewendet.

a. Mit einer Korrelationsfunktion der einfachen Form $K(\tau)$

$\exp(-\tau/\tau_c)$ erhält man als Spektraldichte (s. Seite 51 ff)

$$J(\omega_0) = C \cdot \frac{2 \cdot \tau_c}{1 + \omega_0^2 \cdot \tau_c^2} \quad (4.4)$$

Für einen Platzwechsel der Li^+ -Ionen nur über normale Kationen-Gitterplätze in Li_2O gilt für die Konstante C

$$C = \frac{2}{15} \cdot \frac{Z}{d^6} \cdot f_1 \quad (4.5)$$

1) Alle Werte, die sich auf die Relaxationsmaxima beziehen, sind in dieser Arbeit mit einem * bezeichnet.

Dabei ist d die Gitterkonstante und $f_1 = 0,926$ die relative Isotopenhäufigkeit von ^7Li . Der Zahlenfaktor Z im Quotienten Z/d^6 ergibt sich aus der Berechnung der Summe $\sum_{j < k} (r_{jk}^{-6})$ über alle Abstände r_{jk} von Li^+ -Ionen im Gitter, die ein herausgegriffenes Li^+ -Ion umgeben. Für das Kationen-Gitter in Li_2O gilt $Z = 537,7$ (Tabelle 2.2).

- b. Der Diffusion im Gitter gerechter wird eine zuerst von Torrey abgeleitete Spektraldichte. Diese läßt sich unter Benutzung der gleichen Konstanten C wie in (4.4) schreiben als (s. Seite 70 ff)

$$J(\omega_0) = C \cdot 6 \cdot \tau_c \cdot G(\omega_0 \cdot \tau_c, k) \quad (4.6)$$

Die Funktion G hängt über die dimensionslose Konstante k von Sprungweite und Gittertyp ab.

In Li_2O gilt bei einem Platzwechsel der Kationen auf die nächsten Nachbarplätze für die Sprungweite $l_1 = d/2$ und für k damit aus Gl. (2.50) $k_1 = 0,7929$. In der Anti-fluoritstruktur kann man außerdem eine Platzwechselmöglichkeit mit Leerstellen vermuten, die über einen Zwischengitterplatz mit oktaedrischer Anionenumgebung in den Entfernungen $l_2 = d/\sqrt{2}$ ($k_2 = 0,5608$) und $l_3 = \sqrt{3} \cdot d/2$ ($k_3 = 0,4578$) zu erreichen sind. Es wurde deshalb die Funktion G für alle drei Platzwechselmöglichkeiten im Kationengitter numerisch berechnet.

Berechnet man mit diesen Spektraldichten nach Gl. (4.3) die Relaxationsrate in Abhängigkeit von $\lg(\omega_0 \cdot \tau_c)$, so erhält man Verläufe, wie sie in Abb. 4.5 dargestellt sind. Aufge-

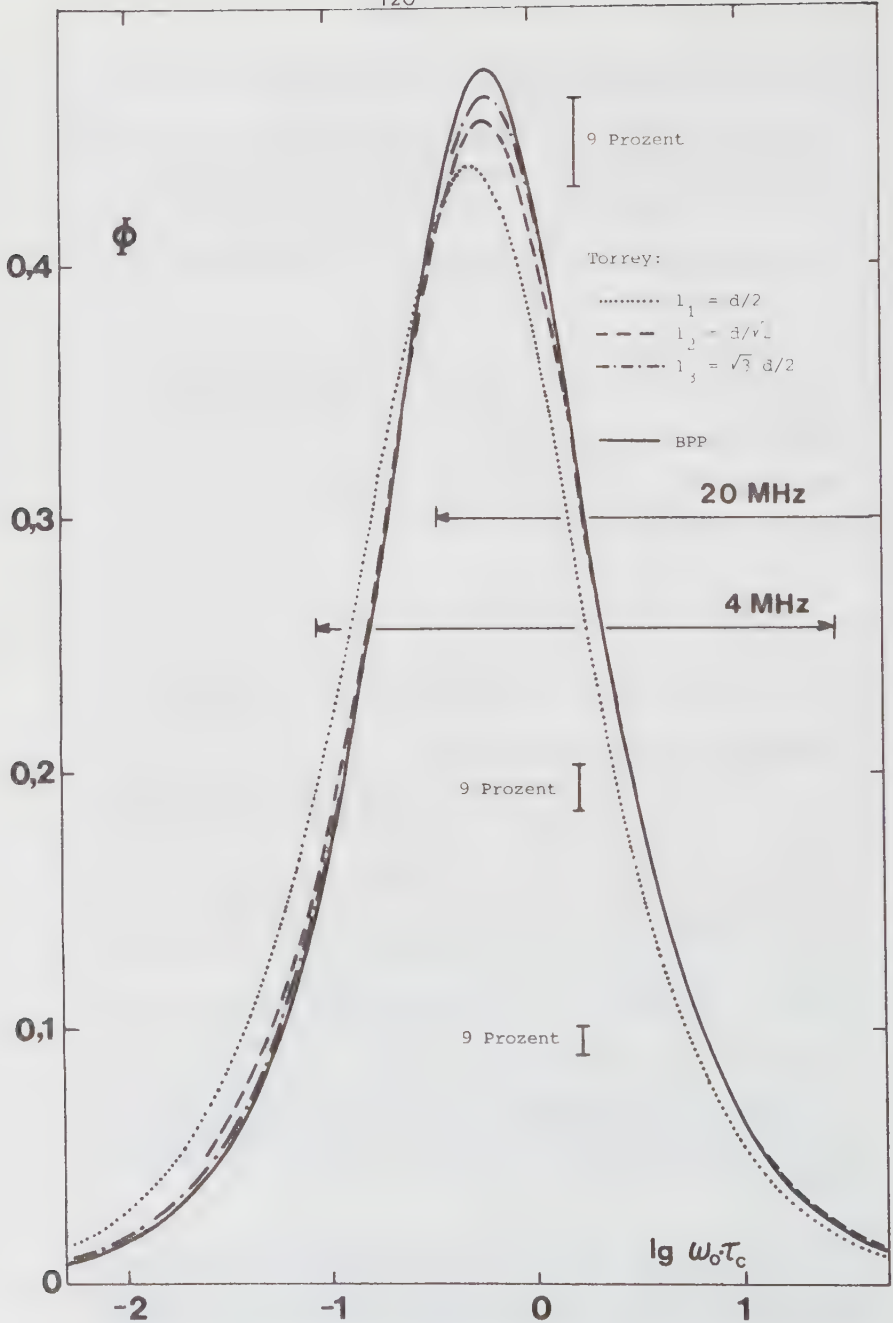


Abb. 4.5: Verlauf der Funktion $\Phi = \{J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)\} \cdot \omega_0/6C$ in Abhängigkeit von $\lg(\omega_0 \tau_c)$ für verschiedene Spektraldichten $J(\omega_0)$

tragen ist dort die dimensionslose Größe

$$\Phi = \{J(\omega_0) + 4 J(2\omega_0)\} \cdot \omega_0 / (6C), \text{ die bei gegebenem } \omega_0 \\ \text{proportional zu } (1/T_1)_d^* \text{ ist.}$$

In der Tabelle 4.3 sind die zum Maximum von Φ gehörenden Kehrwerte der Korrelationszeit $1/\tau_c^*$ und die relative Höhe der Maxima bezogen auf die Spektraldichtefunktion nach BPP zusammengestellt.

Tabelle 4.3 Maximale Relaxationsraten für die verschiedenen Spektraldichten

Spektraldichte	Sprungweite	$\frac{1}{\tau_c^*}$	relative Höhe
Gleichung (4.4) (BPP)	-	$1,60 \cdot \omega_0$	$\equiv 1$
Gleichung (4.6) (Torrey)	$\sqrt{3} \cdot d/2$	$1,62 \cdot \omega_0$	0,96
	$\sqrt{2} \cdot d/2$	$1,66 \cdot \omega_0$	0,94
	$d/2$	$1,90 \cdot \omega_0$	0,91

In der Abb. 4.5 sind die Fehlergrenzen und der Bereich der Messungen an Li_2O ebenfalls angegeben. Zwar weicht die Kurve für den Sprung der Kationen auf die nächsten Nachbarplätze von den anderen Kurven etwas mehr ab, aber dieser Sprungmechanismus ist auch weniger wahrscheinlich, wenn man die Platzverhältnisse im Kristall betrachtet. Am wahrscheinlichsten erscheint der Platzwechsel über den Zwischengitterplatz mit der Sprungweite $l_3 = \sqrt{3} \cdot d/2$.

Wegen der im Vergleich zur Meßgenauigkeit kleinen Unterschiede und der Unsicherheit im Platzwechselmechanismus wurde zur Auswertung die einfache, durch die Gleichungen (4.4) und (4.5) gegebene Spektraldichte benutzt.

Damit ergibt sich für die Spin-Gitter-Relaxationsrate aus Gl. (4.3):

$$(1/T_1)_d = \frac{2}{5} \cdot \frac{\gamma_{Li} \cdot \hbar^2 I(I+1) \cdot Z \cdot f_1}{d^6 \cdot \omega_0} \cdot \left\{ \frac{\omega_0 \cdot \tau_c}{1 + (\omega_0 \cdot \tau_c)^2} + 4 \frac{\omega_0 \cdot \tau_c}{1 + (2 \omega_0 \cdot \tau_c)^2} \right\} \quad (4.7)$$

Mit den für ^7Li in Li_2O bekannten Daten ergibt sich aus Gleichung (4.7)

$$(1/T_1)_d = \frac{9,71 \cdot 10^{-36}}{\omega_0 \cdot d^6} \cdot \left\{ \frac{\omega_0 \cdot \tau_c}{1 + (\omega_0 \cdot \tau_c)^2} + 4 \cdot \frac{\omega_0 \cdot \tau_c}{1 + (2 \omega_0 \cdot \tau_c)^2} \right\} \quad (4.8)$$

Das Maximum von $(\frac{1}{T_1})_d$ nach Gl. (4.8) wird bei $\omega_0 \cdot \tau_c = 0,62$ erreicht, daraus ergibt sich für die maximale Relaxationsrate $(1/T_1)_d^*$

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_d^* = \frac{9,71 \cdot 10^{-36} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-2}}{\omega_0 \cdot d^6} \cdot 1,43 \quad (4.9)$$

Für die Berechnung des Maximums $(1/T_1)_d^*$ nach Gl. (4.9) muß die Gitterkonstante $d(T^*)$ bei der jeweiligen Maximumtemperatur T^* eingesetzt werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante $d(T)$ wird im allgemeinen angesetzt

$$d(T) = d(T_0) \cdot \left[1 + \alpha' \cdot (T - T_0) \right] \quad (4.10)$$

Dabei ist $d(T_0)$ der Wert der Gitterkonstante bei der Temperatur T_0 und α' der lineare Ausdehnungskoeffizient. Für Li_2O ist die Gitterkonstante nur bei Raumtemperatur bekannt ($d(25^\circ\text{C}) = 4,62 \cdot 10^{-8}$ cm), $d(T)$ bei einer anderen Temperatur T muß deshalb abgeschätzt werden. Für Ionenkristalle, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogeniden, beträgt im allgemeinen zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-5}$ pro Grad (Pies 1975). Für die Abschätzung von $(1/T_1)_d^*$ wurde ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha' = (4,5 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ genommen.

Berechnet man für 4 MHz ($T^* = 620^\circ\text{C}$) den Maximalwert der Relaxationsrate nach Gl. (4.9) und (4.10), so erhält man $(1/T_1)_d^* = (47 \pm 2) \text{ sec}^{-1}$. Ohne Berücksichtigung der Gitterausdehnung würde sich ein Wert von 55 sec^{-1} ergeben. Die mit der Spektraldichte von Torrey gerechneten Werte liegen jeweils um 5-9 Prozent niedriger (s. Tab. 4.3). Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $(1/T_1)_{\text{exp}}^* = (45 \pm 1,5) \text{ sec}^{-1}$ ist ausgezeichnet, wenn man die thermische Ausdehnung des Gitters berücksichtigt.

Führt man die gleiche Rechnung für 20 MHz ($T^* = 750^\circ\text{C}$) durch, so ist der berechnete Wert nach Gl. (4.9) und (4.10) $(1/T_1)_d^* = (9,2 \pm 0,7) \text{ sec}^{-1}$ um 20 Prozent kleiner als der experimentelle Wert $(1/T_1)_{\text{exp}}^* = (11,3 \pm 0,4) \text{ sec}^{-1}$. Diese Abweichung kann auf einen Beitrag der Quadrupolrelaxation durch Gitterschwingungen $(1/T_1)_g$ zurückgeführt werden:

Für die gemessene Relaxationsrate gilt:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_d + \left(\frac{1}{T_1}\right)_g \quad (4.11)$$

Man kann den Beitrag der Gitterschwingungen aus Messungen der Relaxationsrate zwischen 25 und 200 °C bestimmen; dort spielt die Dipolrelaxation keine Rolle.

Nach Kranendonk (Kranendonk 1954) ist dieser Beitrag von der Meßfrequenz unabhängig und dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional

$$(1/T_1)_g = \alpha + \beta T^2 \quad (2.40)$$

Für die reinen Lithiumoxid-Proben wurde bei tieferen Temperaturen (25 bis 200 °C) ein linearer Zusammenhang bei der Auftragung $(1/T_1)_g$ gegen T^2 festgestellt (Abb. 4.6). Die Konstante $\beta = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{K}^{-2}$ ist innerhalb der angegebenen Fehlergrenze gleich.

Die Konstante α ist je nach Herkunft des Lithiumoxids unterschiedlich. Der Unterschied liegt vermutlich am Gehalt der paramagnetischen Verunreinigungen, die im Temperaturbereich einen von der Temperatur und Meßfrequenz unabhängigen Relaxationsbeitrag liefern (Bloembergen 1949).

Für das von der Fa. Merck gekaufte Lithiumoxid (Probe 1 und 2) ist $\alpha = -0,15 \text{ sec}^{-1}$ und für das selbst hergestellte (Probe Nr. 3) ist $\alpha = -0,45 \text{ sec}^{-1}$.

Damit wurde für die Temperatur von 750 °C (Maximum bei 20 MHz) ein Relaxationsbeitrag $(1/T_1)_g = (2,0 \pm 0,3) \text{ sec}^{-1}$ berechnet.

Addiert man nun nach Gl. (4.11) diesen Anteil, der von den Gitterschwingungen herrührt, zum berechneten Beitrag für die Dipol-Relaxation $(1/T_1)_d^*$, so erhält man auch im Falle der Messung bei 20 MHz ausgezeichnete Übereinstimmung zum experimentell bestimmten $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$.

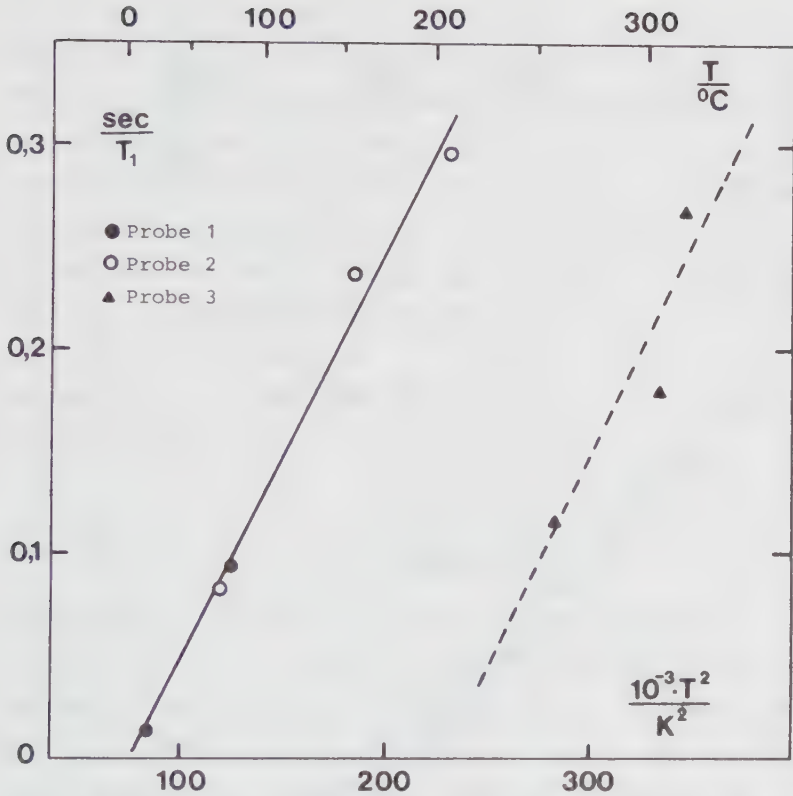


Abb. 4.6: Eine Auftragung - $(1/T_1)_{\text{exp}}$ in Abhängigkeit von T^2 - zur Ermittlung des Relaxationsbeitrages durch Gitterschwingungen

Für die Messung bei 4 MHz ist der Beitrag der Gitterschwingungen noch unerheblich, er liegt innerhalb der Meßgenauigkeit.

Die Information über den Platzwechsel der Li^+ -Ionen ist nur in dem Dipol-Anteil zur Relaxationszeit enthalten. Für die weitere Auswertung muß von den experimentell bestimmten $1/T_1$ -Werten der Anteil der Gitterschwingungen abgezogen werden. In Abb. 4.4 ist dieser Anteil als punktierte Kurve mit einge-

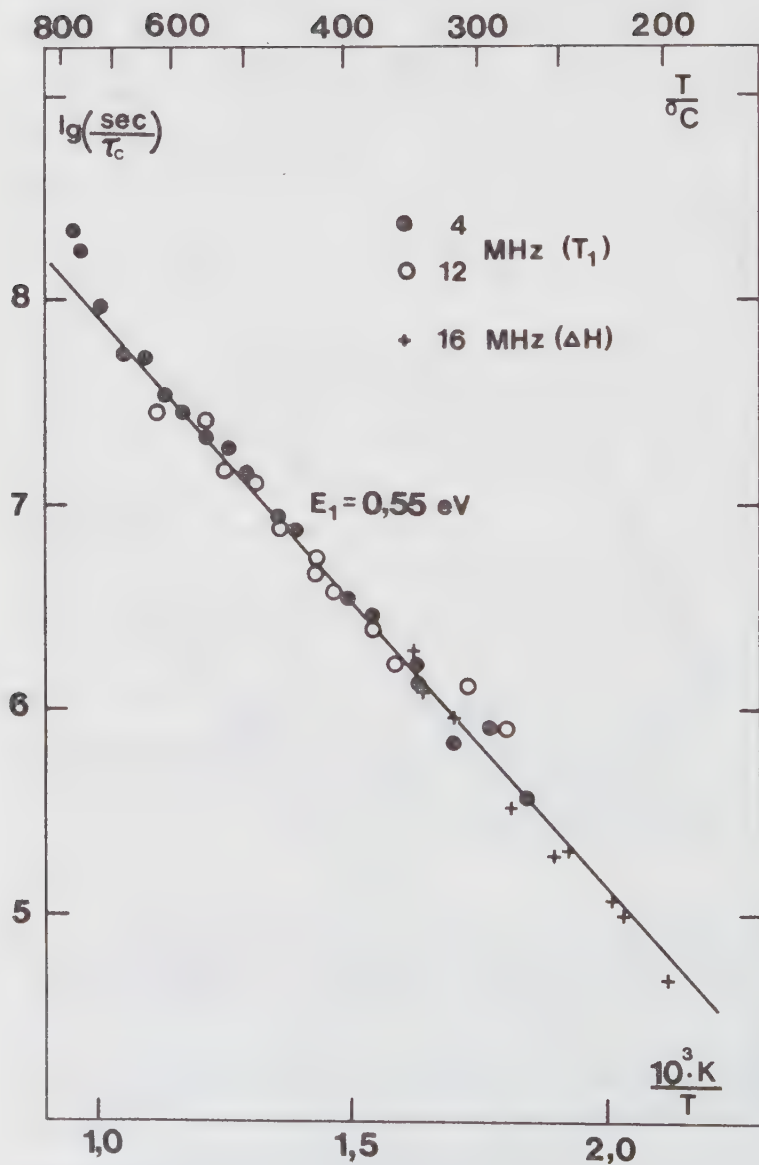


Abb. 4.7: Korrelationszeit τ_c für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur (Probe 1).

tragen. Man erkennt, daß dieser Beitrag für die Messung bei 20 MHz auf jeden Fall berücksichtigt werden muß. Mit Hilfe der Gl. (4.8) sind aus den Meßwerten bei 4 und 12 MHz die Korrelationszeiten τ_c berechnet und in Abhängigkeit von der Meßtemperatur aufgetragen (Abb. 4.7). Wie erwartet, hängen die Korrelationszeiten nicht von der Meßfrequenz ab. In Abb. 4.7 sind außerdem die Ergebnisse aus den Linienbreitenmessungen eingezeichnet. Der Anschluß an die aus T_1 abgeleiteten τ_c -Werte ist gut.

Aus dem linearen Bereich der Arrhenius-Darstellung berechnet man für die Temperaturabhängigkeit von τ_c

$$\tau_c = 2,0 \cdot 10^{-11} \exp \frac{(0,55 \pm 0,03) \text{ eV}}{kT} \quad (4.12)$$

Oberhalb von 720 °C wird die Steigung der Geraden größer. Das deutet auf einen Übergang aus einem Bereich mit vorherrschender Fremdfehlordnung in einen Bereich mit Eigenfehlordnung hin. Dieser Bereich sollte sich für die Probe 3, für die eine höhere Reinheit zu erwarten war, schon bei tieferen Temperaturen zeigen. Das wird tatsächlich beobachtet.

Abb. 4.8 enthält die Ergebnisse der Probe 3 bei 20 MHz. Unter 600 °C entspricht die Steigung wieder 0,55 eV.

Die Korrelationszeit ist in diesem Bereich für die Temperaturen zwischen 300 und 600 °C um einen Faktor 1,7 größer als für Probe 1 (gestrichelte Gerade). Dies ist ein weiterer Beweis für die größere Reinheit der Probe 3. Aus dem steileren Anstieg in Abb. 4.8 im Temperaturbereich von 600-700 °C erhält man für die Temperaturabhängigkeit von τ_c

$$\tau_c = 2 \cdot 10^{-14} \exp \frac{(1,1 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT} \quad (4.13)$$

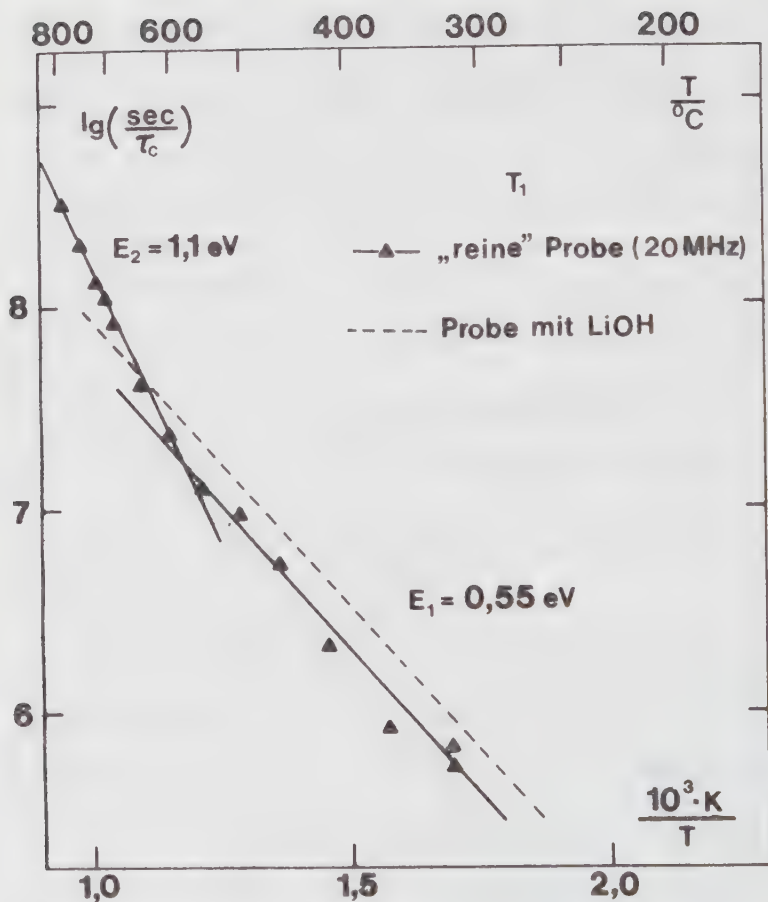


Abb. 4.8: Korrelationszeit τ_c für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur (Probe 3).

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse für die undotierten Proben zusammengestellt.

Die mit den beiden Werten E_1 und E_2 und den zugehörigen τ_c^0 -Werten nach Gl.(4.11) berechneten Relaxationsraten sind in Abb. 4.4 für die benutzten Frequenzen eingezeichnet.

Die gestrichelten Kurven gehören zu E_2 , die ausgezogenen Kurven zu E_1 . Man erkennt, daß alle Meßpunkte bei höheren Temperaturen durch die eine, bei tieferen Temperaturen durch die andere Kurve wiedergegeben werden.

Tabelle 4.4

Ergebnisse für Li_2O ohne Dotierung

Probe	1	3
Meßfrequenz (MHz)	4	20
$\frac{T^*}{^\circ\text{C}}$	600 - 650	750 ± 10
$\frac{\tau_c^*}{\text{sec}}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$
$\left(\frac{\text{sec}}{T_1}\right)^*$	experimentell	$44,0 \pm 1,5$
	berechnet	$45,0 \pm 3,0$
$\frac{E_1}{\text{eV}}$	Fremd- Fehlordnung	$0,55 \pm 0,03$
$\frac{\tau_c^0}{\text{sec}}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$ (bis 650°C)	$3,35 \cdot 10^{-11}$ (bis 580°C)
$\frac{E_2}{\text{eV}}$	Eigen- Fehlordnung	$1,1 \pm 0,05$
$\frac{\tau_c^0}{\text{sec}}$		$2,0 \cdot 10^{-14}$ ($600-780^\circ\text{C}$)

4.1.2.2 ^7Li in Li_2O mit Zusätzen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit an den dotierten Lithiumoxidproben ausgewertet.

Im ersten Teil werden die Dotierungen mit MgO diskutiert.

Es wurden zwei Proben mit unterschiedlichem MgO-Gehalt untersucht. Probe Nr. 4 mit $3 \cdot 10^{-2}$ mol MgO und Probe Nr. 5 mit 10^{-1} mol MgO auf 1 mol Li_2O . Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate an diesen Proben zeigt gegenüber der in den reinen Proben einen Unterschied auf; es wurde ein zusätzliches Maximum beobachtet. Da eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse allein aus diesen Messungen nicht möglich war, wurde anschließend an einer Probe mit einer LiOH-Dotierung gemessen. Diese Dotierung sollte wie eine MgO-Dotierung Leerstellen im Kationengitter erzeugen; man konnte erwarten, daß sich das zusätzliche Relaxationsmaximum den verschiedenen Platzwechselfähigkeiten leichter zuordnen lassen würde. Die Ergebnisse der Messung mit der LiOH-Dotierung sind im zweiten Abschnitt zusammengestellt.

Zusätzlich zu den eigenen Meßergebnissen werden im dritten Teil einige Ergebnisse von Truppat (Truppat 1976) aufgeführt, die er im Anschluß an die eigenen Messungen erhalten hatte. Es handelt sich hier um eine Dotierung des Lithiumoxids mit LiF.

I. Li_2O mit Zusätzen von MgO

Im Gegensatz zu der T_1 -Messung im reinen Lithiumoxid wurde in den dotierten Proben für die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 nach einem 180° -Impuls im Temperatur-

bereich bis etwa 450 °C ein nicht-einfach-exponentielles Zeitverhalten der Kernmagnetisierung beobachtet. Für die Beschreibung dieses Zeitverhaltens ist es notwendig, die Summe von zwei Exponential-Termen mit zwei verschiedenen Relaxationsraten, einer schnellen $(1/T_1)_s \equiv a_s$ und einer langsamen $(1/T_1)_l \equiv a_l$, zu verwenden. Nach einem 180°-Impuls gilt dann

$$\frac{M_z(t) - M_z^0}{2 \cdot M_z^0} = f \cdot \exp(-a_s \cdot t) + (1-f) \exp(-a_l \cdot t) \quad (4.14)$$

wobei f der Gewichtungsfaktor ist, mit dem die beiden Exponential-Terme gewichtet werden.

Eine Methode, die Meßwerte $M_z(t)$ an einen doppeltexponentiellen Verlauf anzupassen und dabei die Parameter a_l , a_s und f zu ermitteln, wurde von Foss (Foss 1970) angegeben. Bei diesem Verfahren konnten die Meßwerte mit einem Tischrechner HP 9810 (Hewlett-Packard) ausgewertet werden. Im allgemeinen wurde die Zeit t 30 bis 40 mal im selben Abstand so verändert, daß die Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 wieder bis auf 10 Prozent angenähert wurde. Dies entspricht einer Veränderung der Zeit t von Null bis $3 \cdot T_{1s}$.

In Abb. 4.9 sind einige bei verschiedenen Temperaturen gemessene Zeitverläufe von der Magnetisierung dargestellt. Die in der $\lg [(M_z^0 - M_z)/2 M_z^0]$ -Darstellung eingezeichneten Kurven sind nach Gl. (4.14) mit den ermittelten Parametern a und f berechnet worden. Als Maß für die Güte der Anpassung wurde die relative Abweichung der Meßpunkte von der Kurve berechnet; diese betrug im allgemeinen zwischen 0,5 und 1,5 Prozent.

In Abb. 4.10 wurde die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses

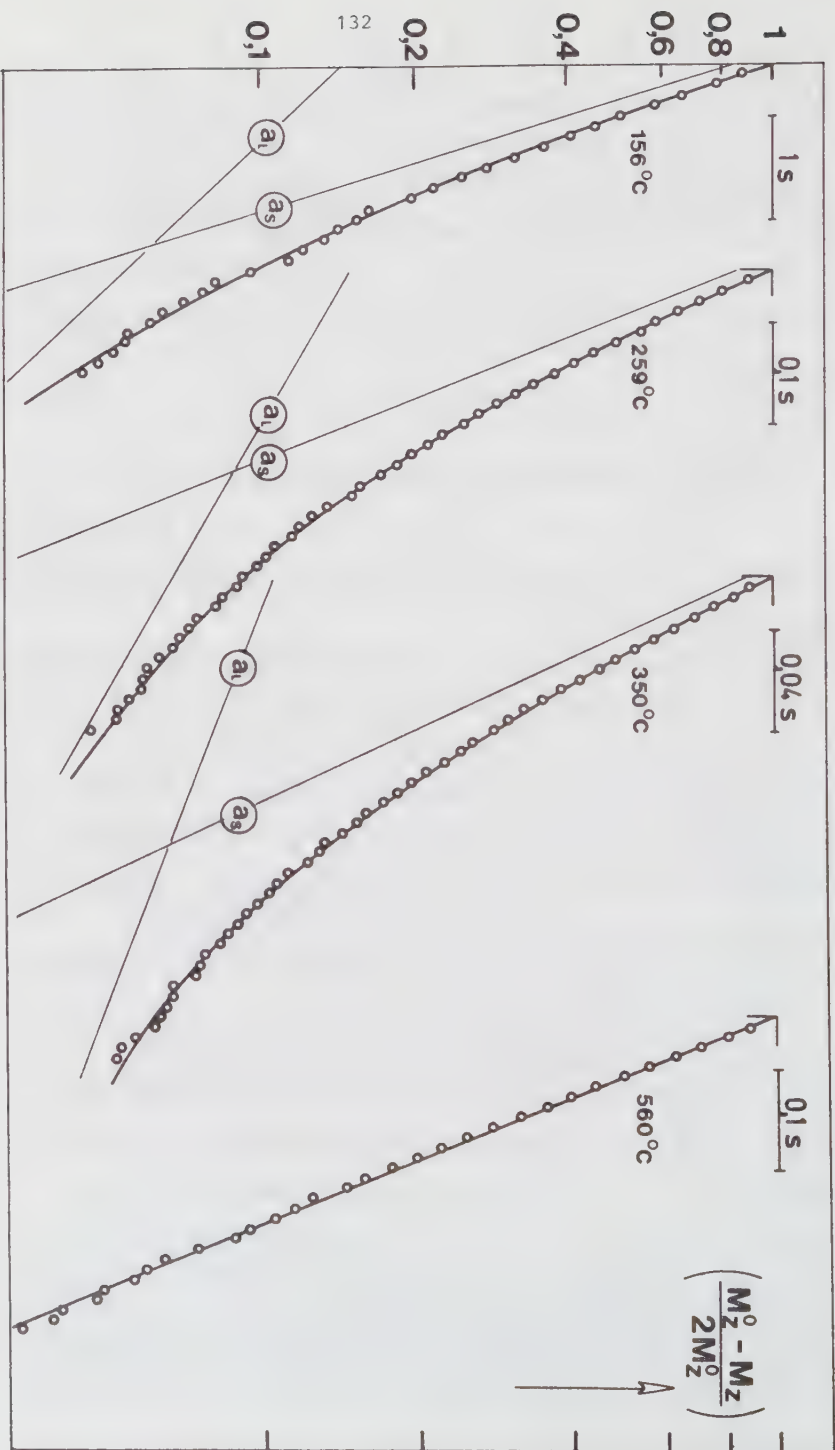


Abb. 4.9: Beispiele für den Zeitverlauf der relativen Magnetisierung von ${}^7\text{Li}$ in $\text{Li}_2\text{O} + 3 \cdot 10^{-2} \text{MgO}$ bei verschiedenen Temperaturen.

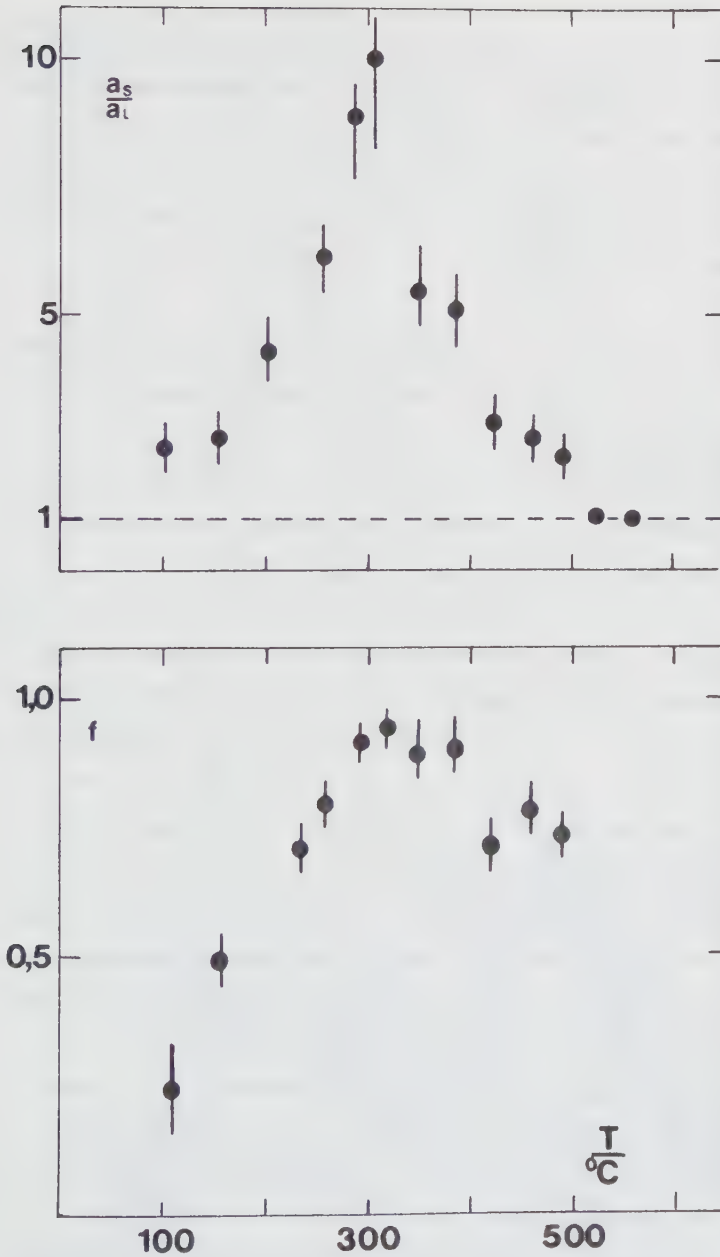


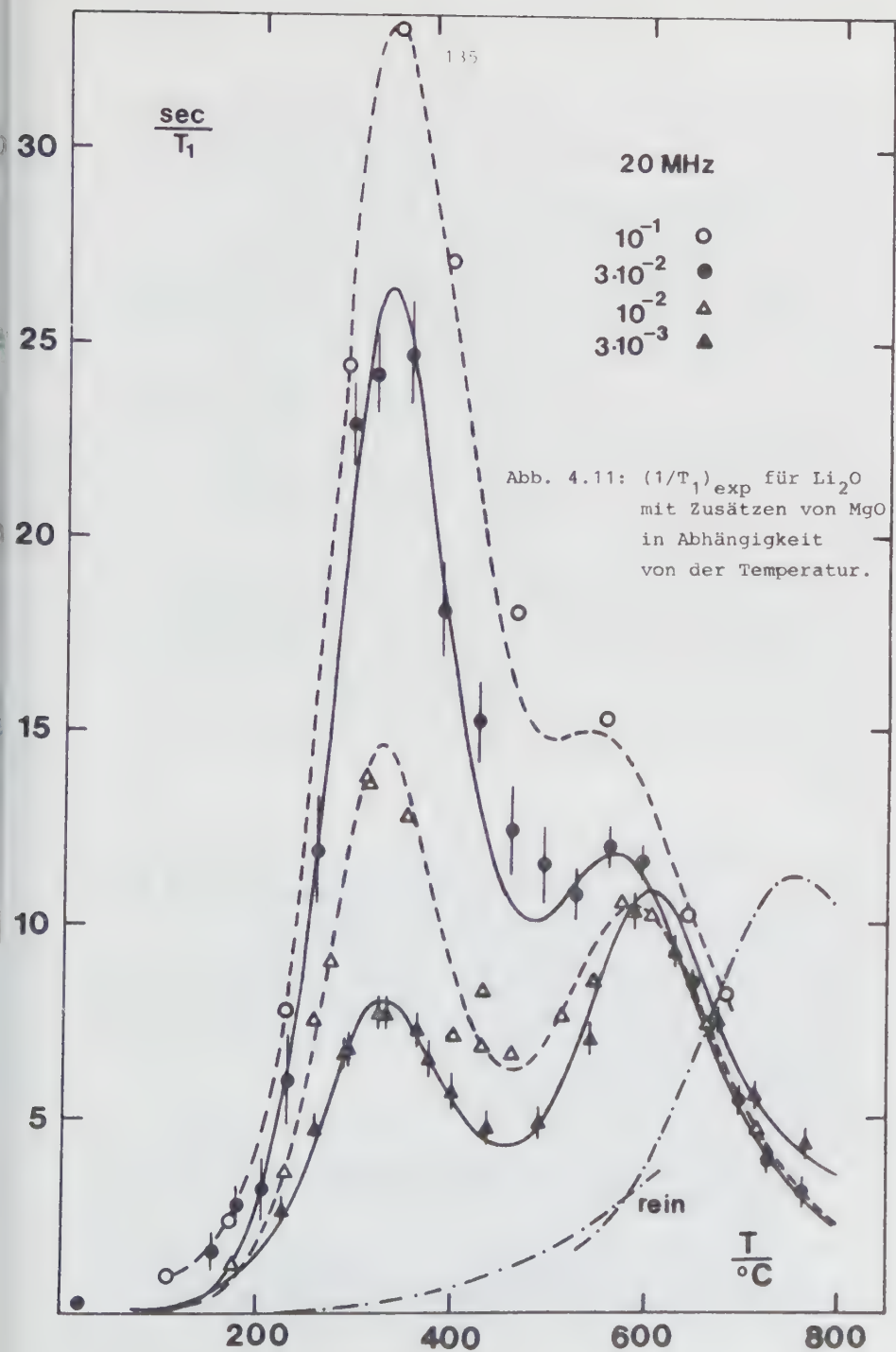
Abb. 4.10: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses (a_s/a_l) und des Gewichtungsfaktors f nach Gl. (4.14) für ^7Li in $\text{Li}_2\text{O} + 3\ \% \text{ MgO}$

(a_s/a_1) und des Gewichtungsfaktors f dargestellt. Oberhalb 540°C wurde das Zeitverhalten der Kernmagnetisierung einfach exponentiell; dies ist daran zu erkennen, daß das Verhältnis (a_s/a_1) den Wert eins erreicht. Da der Gewichtungsfaktor f größer ist als 0,5, läßt sich a_s mit einer größeren Genauigkeit bestimmen.

In Abb. 4.11 ist für die Probe 4 und 5 (3 und 10 Mol-Prozent MgO) $a_s \equiv (1/T_1)_{\text{exp}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Als Vergleich sind die Relaxationsraten, die am reinen Li_2O (Probe 3) und die am mit 1 bzw. 0,3 Mol-Prozent MgO getemperten Li_2O (Truppat 1976) gemessen wurden, mit eingezeichnet. Es werden zwei Maxima beobachtet.

Im Bereich des bei tieferen Temperaturen auftretenden Maximums sind zwei Exponentialterme im Zeitgesetz erforderlich, bei Annäherung an die Temperatur des zweiten Maximums erfolgt der Übergang zu einem Zeitgesetz mit nur einem Exponentialterm. Der Absolutwert $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$ am zweiten Maximum stimmt für alle Zusatz-Konzentrationen in etwa überein. Dieser Wert ist in guter Näherung der gleiche wie für reines Li_2O (s. Abb. 4.11). Da außerdem für dieses Maximum ein einfaches Zeitgesetz vorliegt und die Temperaturdifferenz zum Maximum im reinen Li_2O am kleinsten ist, kann man es auf die Dipol-Relaxation durch diffundierende Li^+ -Ionen zurückführen. Das bei tieferer Temperatur liegende Maximum muß dann seinen Grund in einer Relaxation durch diffundierende Gitterfehler haben. Dafür spricht auch, daß die Höhe mit steigender Konzentration des Zusatzes zunimmt.

Als Gitterfehler kommen neben Mg^{2+} -Ionen selbst in erster Linie Leerstellen im Kationengitter in Betracht. Da für die



beobachtete Diffusion von Gitterfehlern das Relaxationsmaximum bei erheblich tieferer Temperatur liegt als für die Diffusion der Li^+ -Ionen, die Sprungfrequenz der Gitterfehler bei gegebener Temperatur also viel höher als diejenige der Li^+ -Ionen ist, liegt es unter Berücksichtigung der am LiOH gewonnenen Ergebnisse nahe, das beobachtete erste Maximum auf die Diffusion von Kationen-Leerstellen zurückzuführen. Für die Deutung der in den dotierten Proben gemessenen Spin-Gitter-Relaxationsraten muß zusätzlich zu den bei der Beschreibung der Relaxation von ^7Li im reinen Lithiumoxid benötigten Anteilen der Relaxationsrate durch Quadrupol-Wechselwirkung der Gitterschwingungen $(1/T_1)_g$ und der Dipol-Relaxation durch diffundierende Li^+ -Ionen $(1/T_1)_d$ noch der Relaxationsbeitrag durch den Platzwechsel der Leerstellen berücksichtigt werden. Bei diesem Zusatzbeitrag handelt es sich um die Spin-Gitter-Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung.

Bei der Relaxation durch diesen Mechanismus entspricht für den Fall, in dem der zeitliche Verlauf der Magnetisierung durch einen doppelt exponentiellen Ansatz zu beschreiben ist, die schnelle Relaxationsrate (s. Gl. 4.14) der Übergangswahrscheinlichkeit $2 \cdot w_1$ und die langsame der Übergangswahrscheinlichkeit $2 \cdot w_2$ (s. Kap. 2.3.2.2).

Für die drei einzelnen Beiträge gilt:

$$(1/T_1)_g = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,15 \quad (4.15a)$$

$$(1/T_1)_d = \frac{9,71 \cdot 10^{-36}}{\omega_o \cdot d^6} \left\{ \frac{\omega_o \tau_c}{1 + (\omega_o \cdot \tau_c)^2} + 4 \frac{\omega_o \tau_c}{1 + (2 \omega_o \cdot \tau_c)^2} \right\} \quad (4.15b)$$

$$2 w_1 = \frac{B}{\omega_0} \frac{2 \cdot \omega_0 \tau_V}{1 + (\omega_0 \tau_V)^2} \quad (4.15c)$$

In w_1 wird analog zu $(1/T_1)_d$ die gleiche Spektraldichte eingesetzt, dabei ist τ_c die Korrelationszeit für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen, und τ_V die für den Platzwechsel der Leerstellen. Für die Temperaturabhängigkeit von τ gilt die übliche Form $\tau = \tau^0 \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$. Die Konstante B, in der die Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration enthalten ist, läßt sich nur mit einem aus dem Punktladungsmodell berechneten Ausdruck abschätzen (s. Kap. 2.3.2.1).

Für die Auswertung wird versucht, die gesamte Temperaturabhängigkeit von $(1/T_1)_{\text{exp}}$ aus den drei Beiträgen $(1/T_1)_g$, $(1/T_1)_d$ und $2 w_1$ zusammenzusetzen.

$$(1/T_1)_{\text{exp}} = (1/T_1)_g + (1/T_1)_d + 2 w_1 \quad (4.16)$$

Die Anpassung wurde folgendermaßen durchgeführt:

Aus dem Experiment sind die beiden Maximumstemperaturen T^* und deren Höhen $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$ bekannt.

Das erste Maximum, das sogenannte "Leerstellen-Maximum", bei $(330 \pm 5)^\circ\text{C}$ wird hauptsächlich durch $2 w_1$ bestimmt.

Diese Funktion erreicht ihren Maximumswert $2 w_1^*$, wenn $\omega_0 \cdot \tau_V^* = 1$ ist, damit ergibt sich $2 w_1^* = B/\omega_0$. Die Konstante B ist deshalb durch den experimentellen Wert bestimmt, nur $(1/T_1)_g$ bei der Temperatur T^* muß berücksichtigt werden, deshalb ist $B/\omega_0 = (1/T_1)_{\text{exp}}^* - (1/T_1)_g$.

Das zweite Maximum, das sogenannte "Kationen-Maximum",

bei etwa 580 °C wird durch $(1/T_1)_d^*$ bestimmt, dabei ist $\omega_0 \cdot \tau_c^* = 0,62$.

Für die Korrelationszeit am Maximum gilt $\tau^* = \tau^0 \exp E/kT^*$. Durch die Wahl der beiden Energien E_{Li} für τ_c und E_V für τ_V als freie Parameter sind τ_c^0 und τ_V^0 festgelegt.

Die Größenordnung von E kann durch die Auftragung der Relaxationsraten an der Tieftemperaturseite des Leerstellen-Maximums (T kleiner als 330 °C) in einer Arrhenius-Darstellung, $\lg 1/T_1$ in Abhängigkeit von $1/T$, abgeschätzt werden. Die entsprechende Auftragung der Relaxationsraten an der Hochtemperaturseite des Kationen-Maximums ergibt E_{Li} . Als Ausgangspunkt der Anpassung wurden diese beiden Energien genommen.

Als Maß für die Güte der Anpassung wird eine Größe

$R(E_{Li}, E_V)$ folgendermaßen definiert:

$$R(E_{Li}, E_V) = \frac{\sum_i |\Delta(1/T_1)_{T_i}|}{\sum_i (1/T_1)_{\exp, T_i}} \cdot 100 \% \quad (4.17)$$

Die Summierung in Gl. (4.7) wird über alle Meßwerte i bei den Temperaturen T_i durchgeführt. Dabei ist $\Delta(1/T_1)_{T_i}$ die Differenz des experimentellen Wertes $(1/T_1)_{\exp, T_i}$ bei der Temperatur T_i zu dem durch die Summe von $(1/T_1)_g$, $(1/T_1)_d$ und $2 w_1$ berechneten Wert.

$$\Delta(1/T_1)_{T_i} = (1/T_1)_{\exp, T_i} - \left[(1/T_1)_g + (1/T_1)_d + 2 w_1 \right]_{T_i}$$

Die Funktion $R(E_{Li}, E_V)$ wird mit einem festen Wert für E_{Li} in Abhängigkeit von E_V aufgetragen, dabei wird E_V in der

Umgebung des abgeschätzten Wertes um etwa ± 100 Prozent verändert. An einem bestimmten Wert von E_V zeigt sich ein Minimum in $R(E_V)$.

Durch die schrittweise Änderung von E_{Li} wird das Minimum von $R(E_V)$ verkleinert. Zum Schluß wird die Konstante C und die Maximumtemperatur T^* geringfügig verändert, bis das absolute Minimum erreicht wird.

In Abb. 4.12 ist das Ergebnis einer solchen Aufteilung für den Zusatz von 3 Molprozent MgO dargestellt. Für die anderen Dotierungen braucht für die Anpassung nur die Höhe des Fehlstellen-Maximums und geringfügig die Temperatur des Kationen-Maximums (= Dipol-Maximum) verändert zu werden.

Die sich aus einer solchen Anpassung ergebenden Werte sind in der Tabelle 4.5 zusammengestellt.

Tabelle 4.5: Ergebnisse für Li_2O mit MgO-Zusätzen

(Meßfrequenz 20 MHz)

Wechselwirkung	Quadrupol-Feldgradient oder Dipol-chem. Verschiebung		Dipol - Dipol	
Platzwechsel von	Gitterfehler (V_{Li}^I)		Li^+ -Ionen	
Zusätze von MgO (Molenbruch)	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
$\frac{T^*}{^\circ C}$	330 ± 5	327 ± 5	582 ± 5	595 ± 5
$\frac{\tau^*}{sec}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$
$\frac{E}{eV}$	$0,56 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
$\frac{\tau^0}{sec}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$

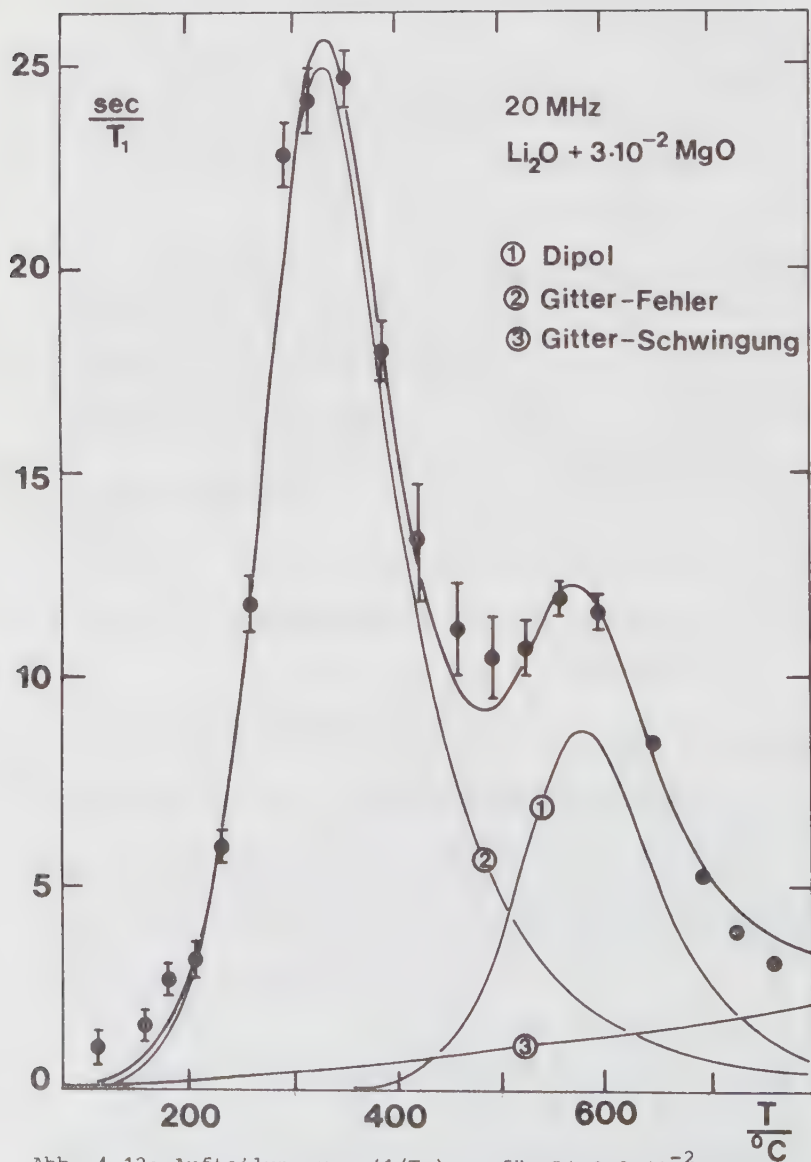


Abb. 4.12: Aufteilung von $(1/T_1)_{\text{exp}}$ für $\text{Li}_2\text{O} + 3 \cdot 10^{-2} \text{MgO}$ in die einzelnen Anteile nach Gl. (4.16).

Die experimentell bestimmten Relaxationsraten bei verschiedenen MgO-Gehalten werden durch die berechneten Kurven gut beschrieben. Die durch R nach Gl. (4.17) charakterisierte Abweichung beträgt in allen Fällen zwischen 4 und 7 Prozent.

Die Konstante B in Gl. (4.15c) läßt sich nach dem Punktladungsmodell (s. S. 65 und 66) abschätzen und beträgt $B(\text{theor.}) = 1,08 \cdot 10^{11} \cdot x_V$. Für den Fall, daß Mg^{2+} substitutionell auf Kationen-Plätze eingebaut wird (s. Seite 9), ist $x_V = x_{\text{Mg}}^{i)}$. Daraus ergeben sich aus dem Experiment für die MgO-Zusatzkonzentrationen, die kleiner sind als 10 Molprozent, unter der Annahme der völligen Löslichkeit B/ x_V -Werte zwischen $2,2 \cdot 10^{11}$ und $3,6 \cdot 10^{11}$. Aus der anderen Möglichkeit des Einbaus von Mg^{2+} auf Zwischengitterplätze ($x_V = 2 \cdot x_{\text{Mg}}$) würden sich Werte ergeben, die um die Hälfte kleiner sind. Damit wird gezeigt, daß das Ergebnis des Punktladungs-Modells im ungünstigsten Fall bis auf einen Faktor vier mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt.

An der Li_2O -Probe, die mit 10 Molprozent MgO getempert worden war, ergeben sich Werte für $(1/T_1)_{\text{exp}}$, die im Bereich des Fehlstellen-Maximums nur wenig über den Werten für die Probe mit 3 Molprozent MgO liegen. Offenbar liegt zwischen diesen Werten die Löslichkeitsgrenze. Die Höhe des Fehlstellen-Maximums nimmt beim Übergang von 0,3 zu 1 Molprozent bzw. von 1 zu 3 Molprozent MgO-Zusatz um einen Faktor 2,4 bzw. 2 zu, die erwartete Proportionalität zu x_V wird also nicht ganz erreicht.

i) Mit x_{Mg} wird die Gitterkonzentration der Mg^{2+} -Ionen bezeichnet, sie beträgt nur die Hälfte des Molenbruchs an MgO, da im Li_2O -Gitter doppelt so viele Kationen-Gitterplätze durch Li^+ -Ionen besetzt werden.

II. Proben mit LiOH-Gehalt

Schon bei den "reinen" Proben war im Verlauf von $(1/T_1)_{\text{exp}}$ mit der Temperatur ein Unterschied beobachtet worden, der offenbar vom verschiedenen Gehalt an OH^- bedingt wird. Untersucht man nämlich Proben mit zunehmendem Gehalt an LiOH, so ergeben sich die in Abb. 4.13 dargestellten Verläufe. Bei 330°C findet sich beim höchsten erreichbaren LiOH-Gehalt ein Maximum, das sich auch bei Proben mit geringem OH^- -Gehalt schon andeutet. Das Maximum liegt innerhalb der Meßgenauigkeit an der gleichen Stelle wie für die MgO-Zusätze. Daraus kann geschlossen werden, daß die Relaxation durch den gleichen Gitterfehler bestimmt wird, und zwar durch die Kationen-Leerstellen. Der Maximalwert von $(1/T_1)_{\text{exp}}$ beträgt etwa $2,2 \text{ s}^{-1}$, und er gehört offenbar zum OH^- -Gehalt an der Löslichkeitsgrenze. Da es sich um den gleichen Prozeß wie beim MgO-Zusatz handelt, so errechnet man unter Annahme der Proportionalität von $(1/T_1)_{\text{exp}}$ zu x_V eine Fehlerkonzentration an der Löslichkeitsgrenze bei 330°C , wie sie durch einen Zusatz $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ MgO}$ bewirkt wird. Benutzt man diesen Wert zur Abschätzung des Gehaltes an Gitterfehlern (seien sie durch OH^- oder durch zweiwertige Kationen erzeugt) in der reinsten Probe (3), so liegt in dieser die Konzentration bei höchstens $1/5$ dieses Wertes.

Neben dem Maximum bei 330°C fällt in Abb. 4.13 auf, daß für eine Probe (Nr. 2) mit LiOH-Gehalt bei 650°C die Relaxationsrate kleiner als für reines Li_2O wird, während sie bei tieferen Temperaturen stets größer war. Dieser Effekt wurde auch zwischen den Proben 1 und 3 beobachtet (siehe Abb. 4.8).

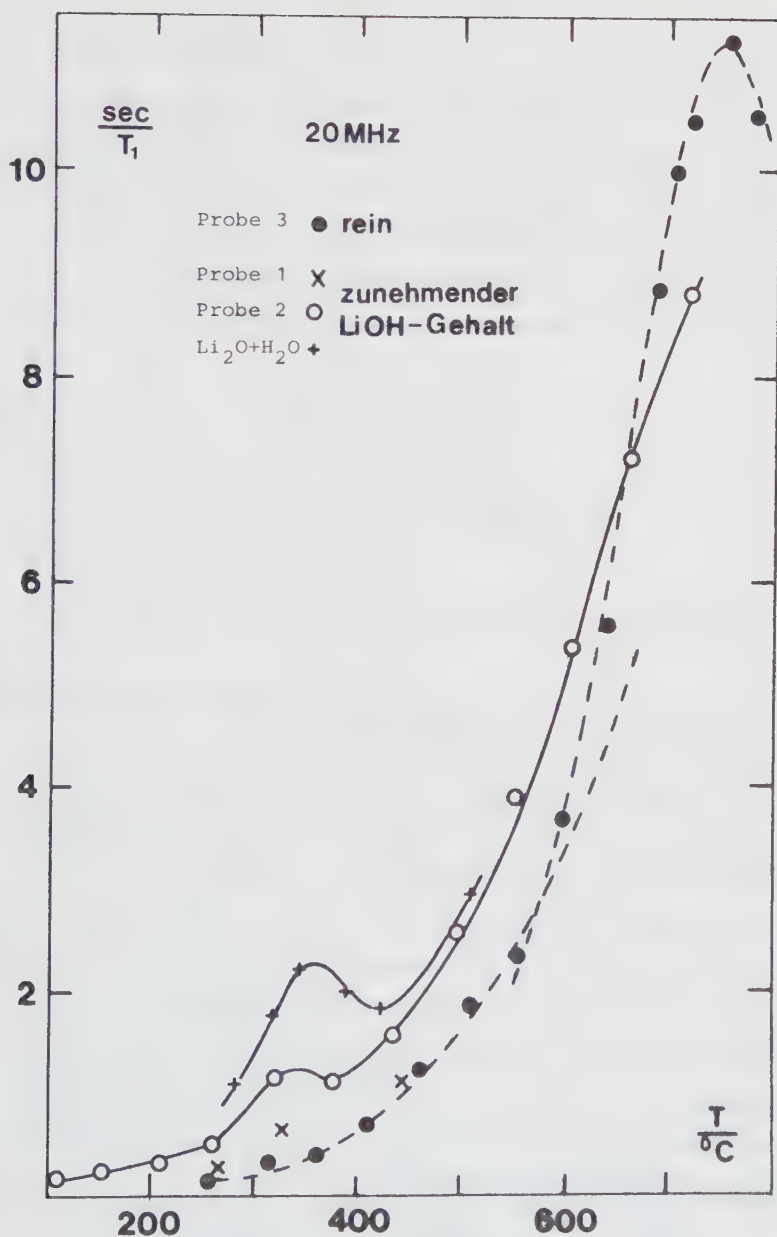


Abb. 4.13: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate für ^7Li in Li_2O mit verschiedenem Gehalt von LiOH .

Die Proben 1 und 2 stellen reine Proben dar, die etwas mehr OH^- enthalten als die Probe 3. Das bedeutet, daß auch das Kationen-Maximum in der Probe mit LiOH -Gehalt erst bei höherer Temperatur erreicht wird, als in der reineren Probe. Im Temperaturbereich über 650°C verringert also ein Gehalt an OH^- -Ionen in Li_2O die Platzwechselfrequenz der Li^+ -Ionen, während bei tieferen Temperaturen das Umgekehrte der Fall ist.

III. Li_2O mit Zusatz von LiF

Um eine andere Art von Gitterfehlern im Li_2O einzubauen, wurde von Truppat (Truppat 1976) das Li_2O mit LiF dotiert. Die Resultate für eine Probe mit Zusatz von 1 Molprozent sind qualitativ den Proben, die MgO enthalten, ähnlich. Ergebnisse der Auswertung mit Hilfe der Anpassung an den durch Gl. (4.16) gegebenen Verlauf zeigt die Abb. 4.14. Eingetragen sind Temperaturverläufe der Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{exp}}$ für die gleiche Probe bei zwei verschiedenen Larmorfrequenzen (5 und 20 MHz). Bei den Werten für 5 MHz sind gut zwei Maxima zu erkennen; bei den Ergebnissen für 20 MHz deutet sich das zweite Maximum nur an. Der Übergang zum einfach exponentiellen Zeitgesetz erfolgt bei etwa 400°C .

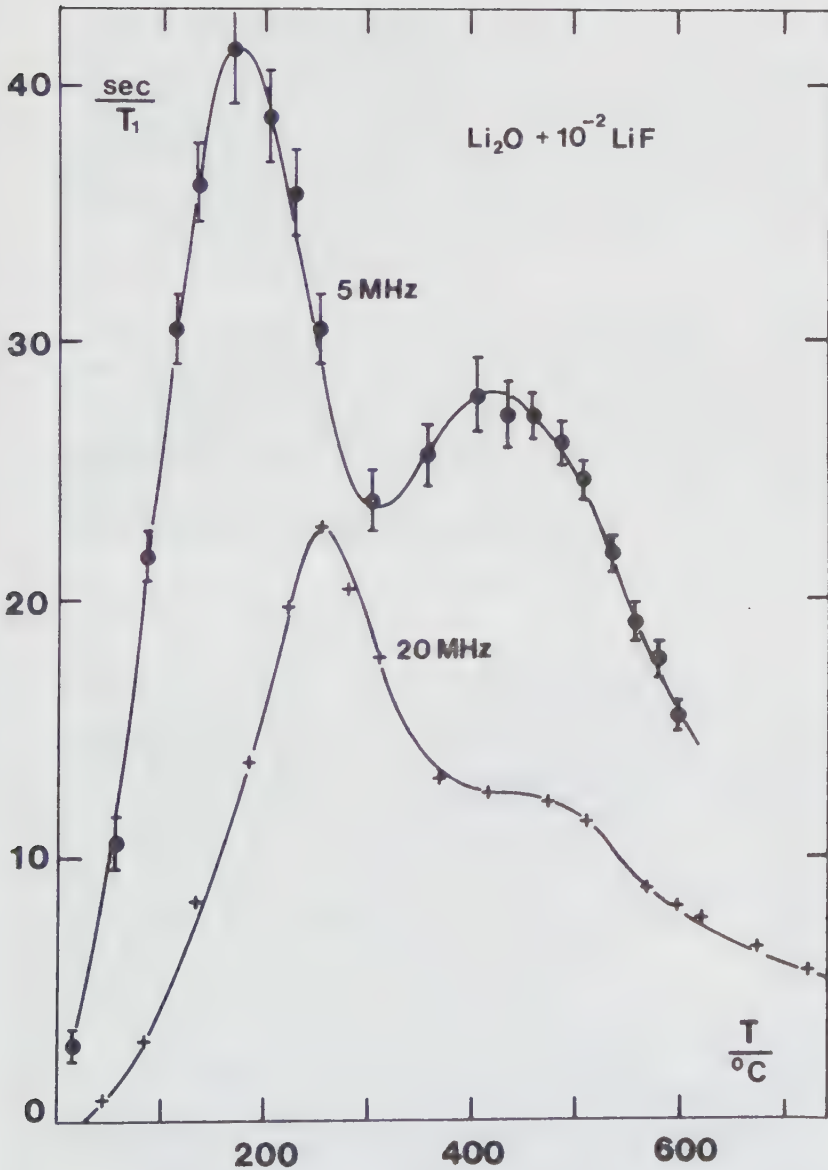


Abb. 4.14: $(1/T_1)_{\text{exp}}$ für Li₂O + 10⁻² LiF in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei verschiedenen Meßfrequenzen.

Das Fehlstellen-Maximum liegt für 20 MHz bei 250 °C und damit um 80 K tiefer als das entsprechende Maximum im Falle eines Zusatzes von 10^{-2} MgO. Danach handelt es sich in beiden Fällen nicht um den gleichen Platzwechselprozeß und vermutlich auch nicht um den gleichen Gitterfehler. Aus der Tieftemperaturflanke des Fehlstellen-Maximums ergibt sich eine Aktivierungsenergie E von $0,25 \pm 0,05$ eV, aus der Verschiebung der Temperatur mit der Frequenz ($\Delta T^* = 80$ K) erhält man $0,30 - 0,35$ eV. Der Unterschied zum Wert $0,55$ eV für die MgO-Zusätze schließt ebenfalls aus, daß es sich um den gleichen Sprungprozeß handelt. Das Kationen-Maximum wird im Vergleich zu seiner Lage im reinen Li_2O durch den LiF-Zusatz stark zu tieferen Temperaturen verschoben. In der Tabelle 4.6 sind die Daten für die mit 1 Molprozent LiF dotierte Li_2O -Probe zusammengestellt.

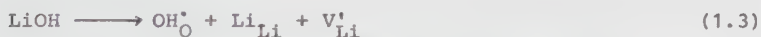
Tabelle 4.6: Ergebnisse für Li_2O mit LiF-Zusatz
(Molenbruch 10^{-2})

Wechselwirkung	Quadrupol-Feldgradient		Dipol - Dipol	
Platzwechsel von	Gitterfehler (Li_i^+)		Li^+ -Ionen	
Meßfrequenz (MHz)	20	5	20	5
$\frac{T^*}{^\circ\text{C}}$	245 ± 10	165 ± 10	500 ± 50	425 ± 25
$\frac{\tau^*}{\text{sec}}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
$\frac{E}{\text{eV}}$ aus der Verschiebung	0,28 0,33	0,25	$0,5 \pm 0,1$	
$\frac{\tau}{\text{sec}}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	10^{-11} bis 10^{-12}	

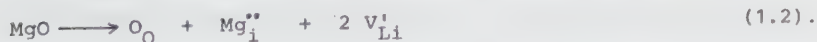
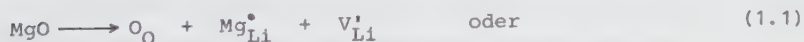
4.1.3 Zusammenfassende Diskussion der Li_2O -Ergebnisse

Wegen des begrenzten Temperaturbereiches der Messungen und der nicht sehr hohen Reinheit der Proben können für den Bereich der Eigenfehlordnung in Li_2O nur vorläufige Aussagen gemacht werden. Diese Aussagen stützen sich ganz wesentlich auf die Ergebnisse an den Proben mit Zusätzen. Diese sollen deshalb zuerst diskutiert werden.

Bei Temperaturen unter 650°C erfolgt der Platzwechsel der Li^+ -Ionen offenbar auch in der reinsten Probe über Fehlstellen, die durch Verunreinigungen erzeugt werden. Als Verunreinigungen kommen vor allem OH^- -Ionen in Betracht, durch deren Einbau im Li_2O vermutlich Kationen-Leerstellen erzeugt werden:



Ein derartiger Einbau wird dadurch nahegelegt, daß dabei die gleichen Gitterfehler erzeugt werden, wie beim Einbau von MgO . Für die Mg^{2+} -Ionen ist ein Einbau entweder auf normalen Kationen-Gitterplätzen oder im Zwischengitter möglich:



In beiden Fällen entstehen Kationen-Leerstellen. Aus den Messungen an den OH^- -haltigen Proben folgt dann für die Schwellenenergie des Platzwechsels der Li^+ -Ionen über Leerstellen ein Wert von $E_\text{V} = (0,55 \pm 0,05) \text{ eV}$ (vgl. Abb. 4.7 und 4.8). Der gleiche Wert ergibt sich auch aus dem Fehlstellen-Maximum für die MgO -haltigen

Proben. Das ist zunächst überraschend, denn bei der hohen Konzentration der MgO-Zusätze ist mit einer erheblichen Assoziation und Wechselwirkung zwischen den Gitterfehlern zu rechnen. Ein deutlicher experimenteller Hinweis darauf ist die Tatsache, daß der durch Dotierung mit MgO beschleunigte Platzwechsel der Li^+ -Ionen eine erheblich höhere Aktivierungsenergie aufweist. Ohne Assoziation oder Wechselwirkung sollte im Bereich des Fremdfehlordnungsbereiches die Aktivierungsenergie für Gitterfehler und Kationen gleich sein. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied ist, daß zur Fehlstellen-Relaxation auch die assoziierten Leerstellen beitragen und daß deren Platzwechselfrequenz ähnlich groß wie die für die freien Leerstellen ist. Wenn nicht alle Leerstellen das gleiche Sprungverhalten zeigen, ist allerdings die einfache Auswertung des Fehlstellen-Maximums nicht mehr berechtigt.

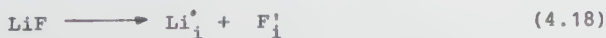
Die für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen in den MgO-haltigen Proben charakteristische Energie ergibt sich aus dem Kationen-Maximum zu etwa 1,1 eV. Dieser Wert ist erheblich größer als im Falle der relativ kleinen OH^- -Verunreinigung (0,55 eV; Abb. 4.7). Die Differenz kann durch eine bei der hohen Zusatzkonzentration starke Assoziation erklärt werden. Beim Einbau von MgO nach Gl. (1.2) beträgt der kleinste mögliche Abstand von Mg_1'' und V_{Li}' nur $\frac{d}{4} \cdot \sqrt{3} = 0,43 \cdot d$, und es ist deshalb eine besonders hohe Assoziationsenergie zu erwarten.

Ein experimenteller Hinweis darauf, daß in Li_2O die Eigenfehlordnung vom Frenkel-Typ vorliegt, ergibt sich aus der Beobachtung, daß bei hohen Temperaturen ein Gehalt von OH^- -Ionen die Platzwechselfrequenz der Li^+ -Ionen gegenüber dem reinen Kristall

erniedrigt, während bei tiefen Temperaturen der gleiche Zusatz zu einer höheren Sprungfrequenz führt. Ein solches Verhalten ist nur bei Frenkel-Fehlordnung zu erwarten, und auch dann nur, wenn für die Sprünge der Li^+ -Ionen auf Zwischengitterplatz die Schwellenenergie kleiner ist als für den Li^+ -Platzwechsel über Leerstellen.

Für den Platzwechsel eines Li^+ -Ions auf Zwischengitterplatz ist ein Verdrängungsmechanismus anzunehmen, wie er z. B. auch im AgBr auftritt (Friauf 1957). Bei diesem Mechanismus wird bei jedem Platzwechsel des Zwischengitterions ein Ion auf normalen Gitterplatz verdrängt ("interstitialcy"-Mechanismus). Nur ein solcher Prozeß beteiligt alle Li^+ -Ionen am Platzwechsel und gibt Anlaß zu einem Kationen-Relaxationsmaximum. Andererseits sollte der Platzwechsel von Li^+ -Zwischengitterionen auch ein Fehlstellen-Maximum verursachen, das bei wesentlich tieferer Temperatur zu erwarten wäre. Voraussetzung dazu wäre eine genügend große und nicht zu stark temperaturabhängige Konzentration von Zwischen-gitterionen. Im Falle des LiF-Zusatzes wird nun ein Fehlstellen-Maximum gefunden, das offenbar nicht von Kationen-Leerstellen herrührt. Es rührt aber vom Platzwechsel eines Gitterfehlers her, durch den auch der Li^+ -Platzwechsel beschleunigt wird, denn das Kationen-Maximum wird durch den LiF-Zusatz zu tieferen Temperaturen verschoben. Man kann deshalb vermuten, daß das Fehlstellen-Maximum bei LiF-Zusatz von Li^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen herrührt, deren Platzwechsel zu einem benachbarten Zwischengitterplatz in Form eines "interstitialcy"-Mechanismus verläuft. Die zugehörige Aktivierungsenergie E_i beträgt $(0,3 \pm 0,05)$ eV, ist also kleiner als für die Li^+ -Leerstellen.

Eine Erzeugung von Li^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen bei Zusatz von LiF ergibt sich bei einem Einbau nach



Dabei würden auch F^- -Ionen auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Die Platzverhältnisse stehen allerdings einem solchen Einbau entgegen: bei einem O^{2-} -Radius von $1,4 \text{ \AA}$ hat der freie Raum in der Oktaeder-Lücke einen Durchmesser von $1,9 \text{ \AA}$. In diesen Raum paßt ein Li^+ -Ion zwar leicht, ein F^- -Ion aber nur schwer hinein. In jedem Fall ist bei dem hohen LiF -Zusatz wieder mit einer Assoziation der Fehlstellen zu rechnen. Für die Energie des Platzwechsels der Li^+ -Ionen wird auch ein höherer Wert gefunden als für den Gitterfehler selbst ($0,5$ statt $0,3 \text{ eV}$). Daß die Differenz nicht so groß ist wie beim MgO -Zusatz, läßt sich im vorgeschlagenen Bild zwanglos verstehen: Die kleinste Entfernung der beiden Gitterfehler im Falle des Einbaues nach (4.18) ist erheblich größer als im Falle des Einbaus von MgO nach (1.1) oder (1.2): $(d/4)\sqrt[3]{2} = 0,71 \cdot d$ anstelle $d/2$ bzw. $(d/4)\sqrt[3]{3} = 0,43 \cdot d$.

Im Bereich der Eigenfehlordnung wird nach dem bisher Gesagten sowohl der Platzwechsel über einen "interstitialcy"-Mechanismus als auch über Kationen-Leerstellen zur Diffusion der Li^+ -Ionen beitragen. Dafür gilt für die gemessene Platzwechselfrequenz

$$v_{Li}$$

$$v_{Li} = x_i \cdot v_i + x_v \cdot v_v \quad (4.19)$$

Dabei ist v_i bzw. v_v die Platzwechselfrequenz des Zwischengitterteilchens (Li_i) bzw. die Platzwechselfrequenz der Lithium-Leerstellen. Mit x_i bzw. x_v wird die Gitterkonzentration dieser Gitterfehler gekennzeichnet, die bei einer Frenkel-Fehlordnung im Eigenfehlordnungsbereich eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$x_i = x_v = \sqrt{K_f^O} \cdot \exp(-H_f/2 \cdot kT) \quad (4.20)$$

besitzt. Hierbei ist H_f die Frenkel-Fehlordnungsenthalpie, d.h. die Enthalpie, die für die Bildung eines Gitterfehlerpaares nach der Gleichung ($O = V_{Li}^+ + Li_i^+$) aufgewendet werden muß. Außerdem ist K_f^O eine von der Temperatur unabhängige Konstante, die unter anderem die Bildungsentropie enthält. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Platzwechselfrequenz des Fehlers ergibt sich für die im Eigenfehlordnungsbereich gemessene Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Ionen aus Gl. (4.19) und (4.20) eine Beziehung der Form

$$v_{Li} = \sqrt{K_f^O} \cdot \exp(-H_f/2 \cdot kT) \cdot \left\{ v_i^O \cdot \exp(-E_i/kT) + v_v^O \cdot \exp(-E_v/kT) \right\} \quad (4.21)$$

Für die Ermittlung der Fehlordnungsenthalpie H_f nach Gl. (4.21) müssen die aus der Kernresonanz-Untersuchung erhaltenen Korrelationszeiten mit den Sprungfrequenzen in Beziehung gesetzt werden.

Sowohl die Lithium-Ionen auf Zwischengitterplätzen als auch die Lithium-Leerstellen führen eine Zufallsbewegung aus. In einem solchen Fall gilt zwischen der Korrelationszeit τ_c und den Sprungfrequenzen die folgende Beziehung (s. Kap. 2.5):

$$1/\tau_c = v_{Li-v} + v_i \quad \text{bzw.} \quad 1/\tau_c = v_{Li-v} + v_v$$

Im Temperaturbereich, in dem die Korrelationszeiten τ_c ermittelt wurden, sind die Sprungfrequenzen der Zwischengitterteilchen v_i bzw. die der Leerstellen v_v größer als die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen über die Leerstellen v_{Li-v} . Damit gilt

$$1/\tau_i = \nu_i \quad \text{bzw.} \quad 1/\tau_V = \nu_V$$

Aus Werten in der Tabelle 4.6 erhält man für die Temperaturabhängigkeit von ν_i als Mittelwert:

$$\nu_i = (4 \pm 2) \cdot 10^{10} \exp - \frac{(0,28 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec}^{-1})$$

Der Vorfaktor von ν_i enthält neben dem Frequenzfaktor ν_i^0 noch die Gitterkonzentration x_i als Produkt $\nu_i^0 \cdot x_i$. Unter der Annahme der völligen Löslichkeit von LiF mit einem Molenbruch von 10^{-2} mit $x_i = 5 \cdot 10^{-3}$. Damit ergibt sich $\nu_i^0 = (8 \pm 4) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und für die Temperaturabhängigkeit von ν_i gilt

$$\nu_i = x_i \cdot (8 \pm 4) \cdot 10^{12} \exp - \frac{(0,28 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (4.22a)$$

Für die Lithium-Leerstellen erhält man mit den Werten in der Tabelle 4.5 eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\nu_V = 6 \cdot 10^{12} \exp - \frac{(0,56 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (4.22b)$$

Im Eigenfehlordnungsbereich findet der Platzwechsel der Li^+ -Ionen sowohl über Leerstellen als auch über Zwischengitterplätze statt. Den Korrelationsfaktor für die Beziehung zwischen Korrelationszeit und Sprungfrequenz ist nur bekannt, wenn der Platzwechsel entweder nur über Leerstellen oder nur über Zwischengitterplätze erfolgt.

Für den Leerstellen-Mechanismus ergibt sich nach Gl. (2.56), da die Li^+ -Ionen in Li_2O ein einfach kubisches Gitter bilden,

$\tau_c = 2,6 / \nu_{\text{Li}}$. Für den Platzwechsel über die Zwischengitter-

plätze ist der Korrelationsfaktor wie oben erwähnt gleich eins. Wenn der Platzwechsel der Li^+ -Ionen im Eigenfehlordnungsbereich mit gleichem Anteil durch die beiden Mechanismen erfolgen würde, könnte man einen Korrelationsfaktor von 1,8 annehmen. Wegen dieser Unsicherheiten wird für den Korrelationsfaktor der Wert 2 eingesetzt, somit erhält man als mittlere Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen im Bereich der Eigenfehlordnung aus Gl. 4.13 die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\nu_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp - \frac{(1,1 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (4.22c)$$

Mit den drei Gleichungen (4.22) ergibt sich aus Gl. (4.21) für die Fehlordnungsenthalpie im Lithiumoxid $H_f = (1,5 \pm 0,2) \text{ eV}$. Die relativ große Fehlergrenze ist durch die oben erwähnten Unsicherheiten bedingt.

Für die Ermittlung eines Li^+ -Selbstdiffusionskoeffizienten nach der Beziehung $D_{\text{Li}} = \frac{1}{6} \cdot \nu_{\text{Li}} \cdot l^2$ benötigt man die Sprungweite l . Diese beträgt für den "interstitialcy" Mechanismus $l = \frac{1}{4} d \cdot \sqrt{3}$; für den Platzwechsel über Lithium-Leerstellen (siehe S.115) beträgt l zwischen $\frac{d}{2}$ und $\frac{d}{2}\sqrt{3}$. Mit einem mittleren Wert $l = 0,6 \cdot d$ und $d = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ergibt sich aus Gl. (4.22c) als präexponentieller Faktor $D_0 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Damit gilt für die Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Selbstdiffusionskoeffizienten die folgende Beziehung:

$$D_{\text{Li}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp - \frac{(1,1 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$$

Mit der gleichen Sprungweite 1 ergibt sich für die Temperatur des Kationen-Maximums bei der Messung mit einer Meßfrequenz von 20 MHz in allen Proben als Selbstdiffusionskoeffizient $D_{\text{Li}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Wert wird im reinsten Lithiumoxid bei 750 °C, in der mit 10^{-2} MgO dotierten Probe bei 600 °C erreicht.

4.2 Lithiumhydrid

4.2.1 Linienbreiten am Lithiumhydrid

Die Linienbreitenmessungen wurden bei einer Frequenz von 16 MHz durchgeführt, das entspricht für Wasserstoff (^1H) bzw. Lithium (^7Li) einer Magnetfeldstärke von 3760 G bzw. 9670 G.

In Abb. 4.15 sind die Linienbreiten, d. h. die Wendepunkt-abstände ΔH_w , für ^1H und ^7Li im Lithiumhydrid der Firma Metallgesellschaft in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Messung wurde bei zwei verschiedenen Wasserstoffdrücken von 50 und 400 Torr durchgeführt. Der Einfluß des Wasserstoffdruckes ist an der Verschmälerung der Breite der ^1H -Absorptionslinien (kurz Wasserstoff-Verschmälerung genannt) deutlich zu erkennen. Die Verschmälerung bei $P(\text{H}_2) = 50$ Torr ist gegenüber $P(\text{H}_2) = 400$ Torr um etwa 60°C zu tieferen Temperaturen verschoben. Der halbe Wert der statischen Linienbreite von 6,5 Gauß wird im ersten Fall bereits bei $(240 \pm 5)^\circ\text{C}$ erreicht, während sie im zweiten Fall erst bei $(300 \pm 5)^\circ\text{C}$ eintritt.

An der Lithium-Verschmälerung, die im Gegensatz zu der Wasserstoff-Verschmälerung in zwei Stufen vor sich geht, findet man nur an der ersten Stufe einen Einfluß des Wasserstoffdruckes. Diese erste Stufe der Lithium-Verschmälerung findet im gleichen Temperaturbereich wie die Wasserstoff-Verschmälerung statt, und der Einfluß des Wasserstoffdruckes geht hier in die gleiche Richtung wie bei der Wasserstoff-Verschmälerung. Die zweite Stufe der Lithium-Verschmälerung erreicht die halbe Breite von 3,8 Gauß bei $(430 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Die Messung bei $P(\text{H}_2)$ von 50 Torr ist aus folgenden Gründen schwierig:

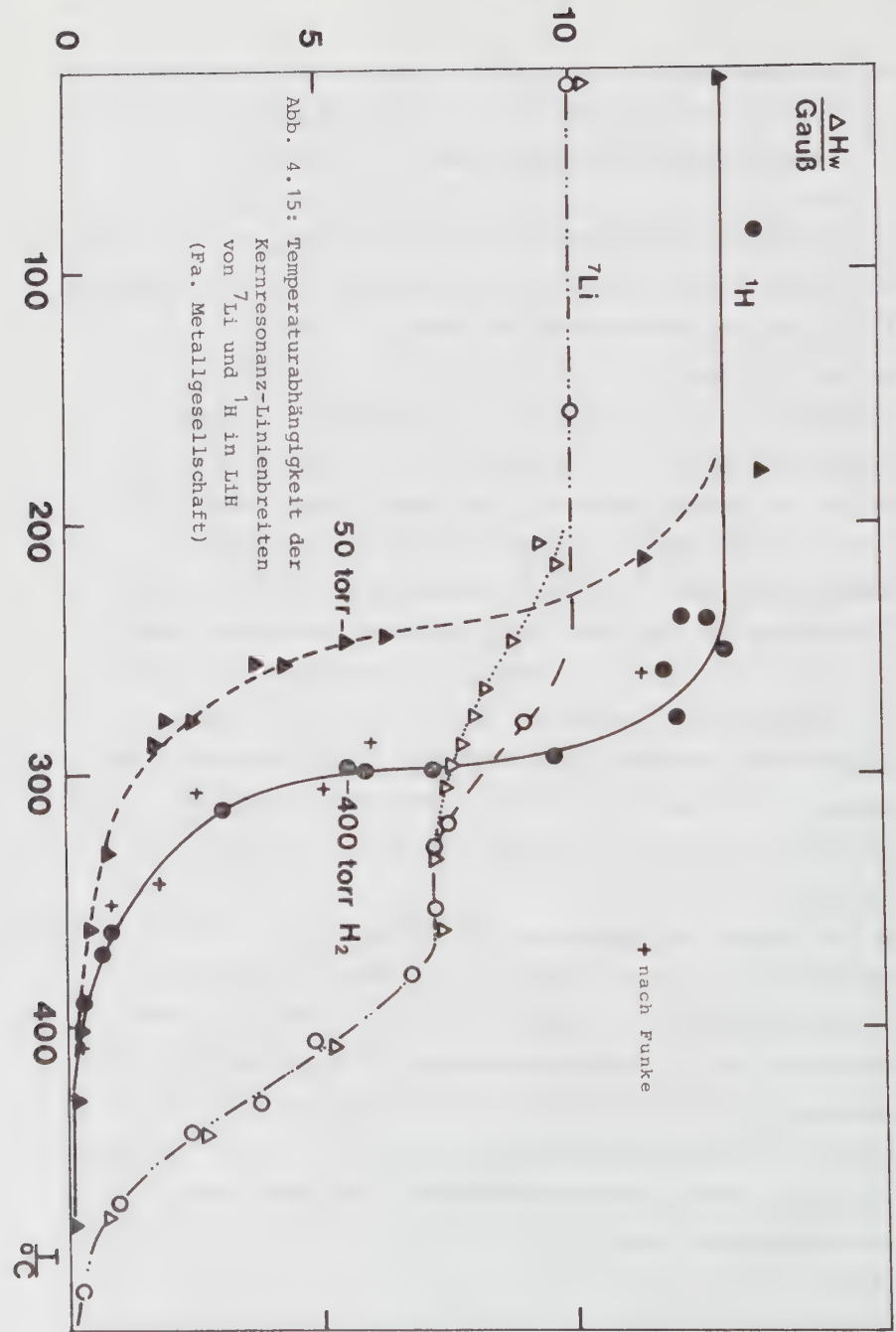


Abb. 4.15: Temperaturabhängigkeit der Kernresonanz-Linienbreiten von ^7Li und ^1H in LiH (Fa. Metallgesellschaft)

Eine neue Probe, die von Raumtemperatur an gemessen wurde, zeigte an der Wasserstoff-Verschmälerung stets den gleichen Verlauf, unabhängig davon, ob der Wasserstoffdruck 50 oder 400 Torr betrug. Erst nachdem auf 400 °C aufgeheizt und daran anschließend bei tieferen Temperaturen gemessen wurde, ergaben sich unterschiedliche Linienbreiten für die beiden Wasserstoffdrücke. Hinzu kam, daß man bei einer zu schnellen Änderung der Temperatur keine reproduzierbaren Meßwerte fand. Verantwortlich für diese Effekte ist die langsame Gleichgewichtseinstellung: das thermodynamische Gleichgewicht für die Fehlstellenkonzentration kann nur durch Diffusion erreicht werden. Es wurde deshalb bei der Messung folgendermaßen verfahren:

Für die Messung bei 50 Torr wurde die Probe unter diesem Druck für 2 - 3 Stunden bei etwa 400 °C getempert, in dieser Zeit stellt sich das neue Gleichgewicht ein. Dabei wurde das Lithiumhydrid, das am Anfang farblos war, tiefblau. Die Temperatur wurde zu tieferen Temperaturen hin nur um jedesmal weniger als 50 °C geändert. Bei jeder neu eingestellten Temperatur wurde mehrere Male gemessen, bis die gemessene Linienbreite innerhalb der Meßgenauigkeit konstant blieb; im allgemeinen war dieses nach 2 Stunden erreicht.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen und um sicherzustellen, daß der gefundene Einfluß des Wasserstoffdruckes nicht von einer Reaktion des Lithiumhydrids mit dem Gefäßmaterial (Glas) herrührt, wurde nach der Messung mit 50 Torr H_2 eine weitere Messung bei 400 Torr H_2 angeschlossen. Nach erneutem Tempern bei 400 °C unter 400 Torr ergaben sich die gleichen Werte für die Linienbreite, wie sie früher schon gemessen worden waren. Außerdem ging auch die blaue Farbe des

Lithiumhydrids zurück, der Kristall wurde wieder farblos.

In der Abb. 4.15 sind als Vergleich die Breitlinienmessungen von Funke (Funke 1968) an Lithiumhydrid der Firma Koch-Light mit eingetragen. Seine Messung wurde an einer Probe, die auch aus größeren Kristallstücken bestand, in einer abgeschmolzenen Glasampulle durchgeführt. Die Verschmälnerung stimmt mit der bei 400 Torr gemessenen überein.

In Abb. 4.16 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für das Lithiumhydrid der Firma Koch-Light Lab. dargestellt. Der Verlauf der Verschmälnerung ist qualitativ ähnlich dem Verlauf der Proben aus LiH der Fa. Metallgesellschaft. Die Wasserstoff-Verschmälnerung erfolgt auch hier in einer Stufe und die Lithium-Verschmälnerung in zwei Stufen.

Während man an der Lithium-Verschmälnerung zwischen den beiden Proben kaum einen Unterschied erkennen kann, ist die Wasserstoff-Verschmälnerung im LiH der Fa. Koch-Light gegenüber dem anderen LiH, gemessen bei $P(H_2) = 400$ Torr, geringfügig zu tieferen Temperaturen verschoben. Der halbe Wert der statischen Linienbreite von 5 Gauß wird bereits bei $(290 \pm 5) ^\circ C$ erreicht.

Im Gegensatz zu der Substanz der Fa. Metallgesellschaft wurde an dem Lithiumhydrid der Fa. Koch-Light kein Einfluß des Wasserstoffdruckes auf die Linien-Verschmälnerung gefunden, obwohl der Druck um einen Faktor Hundert zwischen 400 und 4 Torr verändert wurde.

Einen zusätzlichen Unterschied zeigen die beobachteten Absorptionslinien dieser beiden Proben: Bei der Messung der Lithium-Verschmälnerung findet man beim Aufheizen bei etwa $320 ^\circ C$ eine schmale Linie ($\Delta H_w < 0,5$ G) innerhalb der noch breiteren Linie von 7Li ($\Delta H_w = 7,2$ G). In Abb. 4.17a ist der Verlauf des

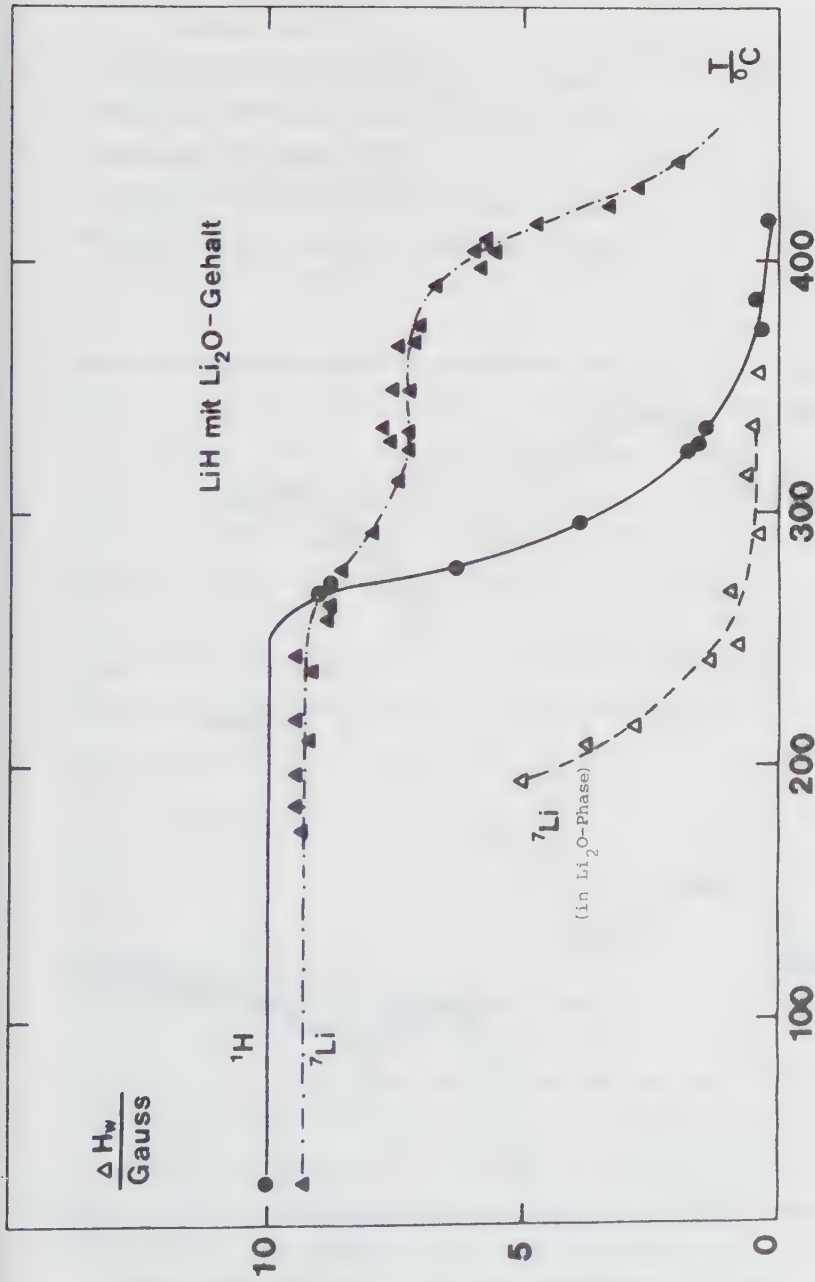


Abb. 4.16: Temperaturabhängigkeit der Kernresonanz-Linienbreiten von ^7Li und ^1H in LiH der Fa. Koch-Light.

differenzierten Absorptionssignals bei 324°C als Beispiel dargestellt. Dort sieht man nur eine Andeutung einer schmalen Linie. Die Intensität dieser schmalen Linie nimmt mit der Zeit zu. In Abb. 4.17b sieht man deutlich die Zunahme der Intensität der schmalen Linie. Diese Messung wurde durchgeführt, nachdem die Probe für etwa 2 Stunden bei 400°C getempert worden war.

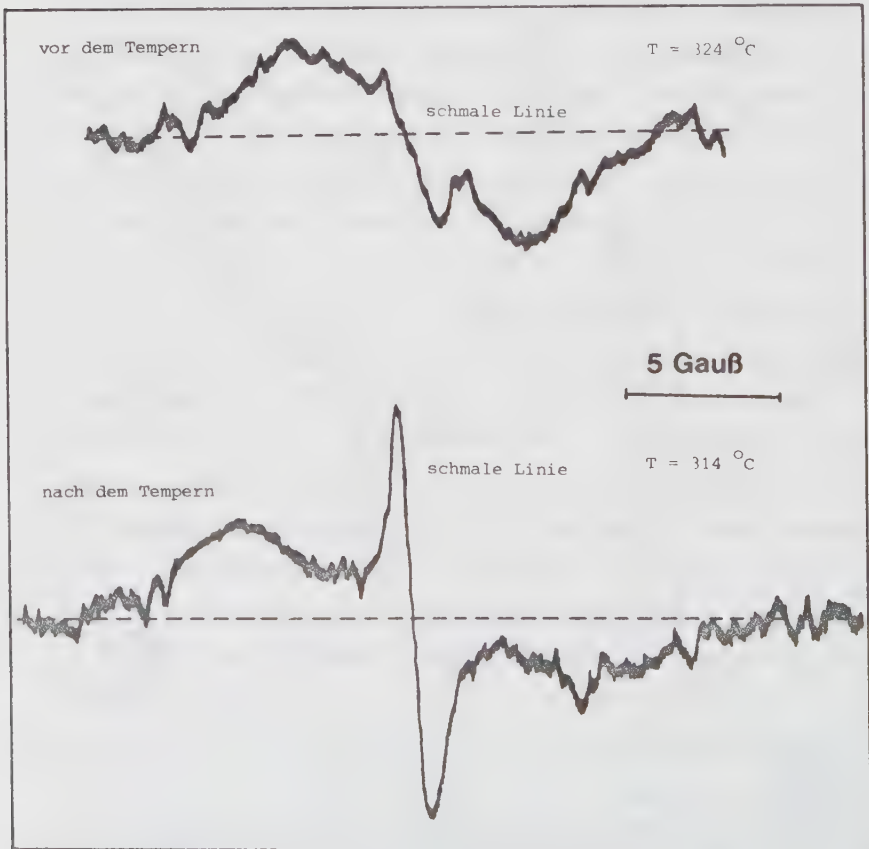


Abb. 4.17: Die Zunahme der Intensität der schmalen Linie bei der Breitlinien-Messung von ^7Li in LiH (Fa. Koch-Light) nach dem Tempern der Probe (gleiche Meßbedingungen)

Durch die Messung mit einer geeigneten Modulationsamplitude konnte die Bewegungsverschmälerung der schmalen Linie verfolgt werden, diese Verschmälerung ist in Abb. 4.16 mit eingetragen. Die Verschmälerung der schmalen Linie fällt in den gleichen Temperaturbereich wie die Verschmälerung von ^7Li in Li_2O (siehe Abb. 4.1). Man kann vermuten, daß die schmale Linie die Absorptionslinie des ^7Li in einer Li_2O -Phase ist. Diese Vermutung wird zusätzlich durch den unterschiedlichen Verlauf des Druckanstiegs beim Erhitzen der beiden Lithiumhydrid-Sorten gestützt (siehe S. 103). Dort wurde bereits angenommen, daß beim Lithiumhydrid der Fa. Koch-Light wegen der feinkristallinen Form sich LiOH an der Oberfläche befindet, das bei Temperaturen oberhalb von 200°C mit LiH zu H_2 und Li_2O reagiert ($\text{LiH(s)} + \text{LiOH(s)} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$). Es ist deshalb zu vermuten, daß im LiH der Fa. Koch-Light die Konzentration der Anionen-Leerstellen $V_{\text{H}}^{\bullet}$ durch die Konzentration der O^{2-} -Ionen bestimmt sind (siehe S. 23).

4.2.1.1 Auswertung der Bewegungsverschmälerung

Im Gegensatz zum Li_2O kann man bei der Deutung der Meßergebnisse nicht mehr von dem einfachen Ansatz für die Linienverschmälerung in einem System ausgehen, in dem nur eine Kernsorte ein Kernmoment besitzt. Zwar würde die einstufige Verschmälerung der

^1H -Resonanzlinie nach BPP zu deuten sein, nicht aber die zwei Stufen in der Verschmälerung der ^7Li -Linie. Erweitert man die Theorie von BPP auf den Fall eines Systems mit zwei verschiedenen Kernspins I und S, wie er hier für ^1H und ^7Li vorliegt, so gilt für den Zusammenhang zwischen der Linienbreite des Kernspins I und den Korrelationszeiten τ_{CI} für die Relativbewegung der I-Kerne untereinander und τ_{CIS} für die Relativbewegung zwischen I- und S-Kernen nach Funke (Funke 1968):

$$\left(\frac{\Delta H_w}{a \cdot b}\right)^2 = \frac{3 \cdot C_{\text{II}}}{\pi} \arctan \left[\frac{2 \cdot \gamma_I \cdot \Delta H_w \cdot \tau_{\text{CII}}}{a \cdot b} \right] + \frac{4 \cdot C_{\text{IS}}}{3\pi} \arctan \left[\frac{2 \cdot \gamma_I \cdot \Delta H_w \cdot \tau_{\text{CIS}}}{a \cdot b} \right] \quad (4.23)$$

Dabei sind a und b die bereits in Kap. 2.3.1 erwähnten linienformabhängigen Konstanten, deren Produkt $a \cdot b$ den Wert 2 für eine Gaußkurve bzw. den Wert 1,15 für eine Lorentz-Kurve besitzt. Für ein polykristallines Material gilt für die Konstanten C_{II} und C_{IS} die folgende Beziehung:

$$C_{\text{II}} = \frac{2}{5} \cdot \gamma_I^2 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \cdot \sum_i (r_i^{-6}) \quad (\text{Gauß}^2)$$

$$C_{\text{IS}} = \frac{2}{5} \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \cdot \sum_j (r_j^{-6}) \quad (\text{Gauß}^2)$$

Der erste Term in Gl. (4.23) mit C_{II} berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Spins der Sorte I untereinander (wie im Fall der BPP-Beziehung Gl. (2.26)). Im zweiten Term wird die Wechselwirkung zwischen den Spins der Sorte I und den Spins der Sorte S berücksichtigt.

Die Gleichung (4.23) vereinfacht sich für den Grenzfall tiefer Temperaturen ($\tau_{\text{CI}}, \tau_{\text{CIS}} \rightarrow \infty$) zu

$$\left(\frac{\Delta H_w^O}{a \cdot b} \right)^2 = \frac{3}{2} C_{II} + \frac{2}{3} C_{IS} = M_{2I}^O \quad . \quad (4.24)$$

M_{2I}^O ist das zweite Moment der statischen Absorptionslinie vom Kernspin der Sorte I (siehe Gl. 2.23).

Eine Verschmälerung in einer Stufe für die ^1H -Linie und zwei Stufen für die ^7Li -Linie läßt sich nur dann mit diesen Gleichungen beschreiben, wenn man annimmt, daß die Wasserstoffkerne eine größere Sprungfrequenz besitzen als die Lithiumkerne. Würde man das Umgekehrte annehmen, müßte sich eine einstufige Verschmälerung für die ^7Li -Linie und eine zweistufige für den Wasserstoff ergeben. Träfe der Fall zu, daß die Sprungfrequenzen der beiden Kernarten in der gleichen Größenordnung liegen, würde man zwei einstufige Verschmälerungen bei der gleichen Temperatur erwarten. Bei der weiteren Auswertung der Meßergebnisse kann man also stets $\nu_H > \nu_{Li}$ annehmen.

Das Lithiumhydrid kristallisiert in einer NaCl-Gitterstruktur, und der Platzwechsel der beiden Ionensorten erfolgt über Leerstellen. Die Korrelationszeit τ_c ist in diesem Fall unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten mit der Sprungfrequenz der Ionen durch die folgende Beziehung verknüpft (siehe Kap. 2.4):

$$1/\tau_{cH} = 0,5 \cdot \nu_H \quad (4.25a)$$

$$1/\tau_{cLi} = 0,5 \cdot \nu_{Li} \quad (4.25b)$$

$$1/\tau_{cHLi} = 1/\tau_{cLiH} = 0,7 \cdot (\nu_H + \nu_{Li}) \quad (4.25c)$$

Die Linienbreiten im Bereich der Linienverschmälerung wurden nach Gl. (4.23) durch zwei verschiedene Korrelationszeiten bestimmt. Diese Korrelationszeiten stehen mit den beiden Sprungfrequenzen ν_H und ν_{Li} in Beziehung. Da die Linien-Verschmälerung beider Kerne verfolgt wurde, hat man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Deshalb ist die Ermittlung von ν_H und ν_{Li} prinzipiell möglich.

a) Wasserstoff-Verschmälerung

Für die Wasserstoff-Verschmälerung stehen die Korrelationszeiten τ_{CH} und τ_{CHLi} miteinander in Beziehung. Zur Vereinfachung der Auswertung wird angenommen, daß im Bereich der Wasserstoff-Verschmälerung ν_H groß gegen ν_{Li} ist ($\nu_H \gg \nu_{Li}$). Damit ergibt sich aus Gl. (4.25c)

$$1/\tau_{CHLi} = 0,7 \cdot \nu_H$$

Mit den bekannten Daten der beiden Kernspins in LiH ergibt sich für die Konstante C in der Gl. (4.23) ein Verhältnis $C_{HH}/C_{LiH} = 2,55$. Deshalb sind die beiden Terme mit τ_{CH} und τ_{CHLi} im Falle des LiH fast gleich. Zur Vereinfachung der Auswertung wird zusätzlich angenommen, daß

$$1/\tau_{CH} = 1/\tau_{CHLi} = 0,6 \cdot \nu_H \equiv 1/\tau'_{CH} \quad (4.26)$$

Damit vereinfacht sich Gl. (4.23) zu:

$$\left(\frac{\Delta H_w}{a \cdot b} \right)^2 = \left[\frac{3 \cdot C_{HH}}{\pi} + \frac{4 \cdot C_{CHLi}}{3\pi} \right] \cdot \arctan \left[\frac{2\gamma_H \cdot \Delta H_w \cdot \tau_{CH}}{a \cdot b} \right] \quad (4.27)$$

Da die Absorptionslinie von ^1H in LiH vor der Verschmälerung ("starres" Gitter) eine Gaußform besitzt, gilt nach Gl. (2.24)

$$\Delta H_{\text{W}}^{\text{O}} = 2 \cdot \sqrt{M_2^{\text{O}}}$$

Mit Gl. (4.24) bekommt man aus Gl. (4.27)

$$\tau'_{\text{CH}} = \frac{a \cdot b}{2 \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \Delta H_{\text{W}}} \tan \left[\frac{2\pi}{(ab)^2} \cdot \left(\frac{\Delta H_{\text{W}}}{\Delta H_{\text{W}}^{\text{O}}} \right)^2 \right] \quad (4.28)$$

Für die Berechnung der Korrelationszeit τ'_{CH} nach Gl. (4.28) ist es notwendig, die Linienform zu berücksichtigen. Die Form der Linie wird genauso analysiert wie im Falle von ^7Li in Li_2O (siehe S. 107). Die so durchgeführte Linienform-Analyse ergibt für die beiden Kerne (^1H und ^7Li) in LiH ein ähnliches Verhalten: Die Absorptionslinie besitzt bis zu einer Verschmälerung auf etwa 2/3 der bei Raumtemperatur gemessenen statischen Linienbreite $\Delta H_{\text{W}}^{\text{O}}$ nahezu eine Gaußform. Wenn die Linienbreite kleiner ist als $\Delta H_{\text{W}}^{\text{O}}/3$, findet man Linien mit nahezu Lorentz-Form. Im Bereich dazwischen befindet sich der Übergang zwischen den beiden Linienformen.

Für den Bereich, in dem die Linien gaußförmig bzw. lorentzförmig sind, wird für die Konstante $a \cdot b$ der für diese Formen entsprechende Wert eingesetzt. Ähnlich wie bei der Auswertung der Bewegungsverschmälerung von ^7Li in Li_2O wird für den Übergangsbereich die Veränderung der Linienform durch die schrittweise Anpassung von $a \cdot b$ berücksichtigt.

Aus den in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Linienbreiten ΔH_{W} wird τ_{CH} berechnet. In Abb. 4.18 bzw. 4.19 sind diese Ergebnisse für die beiden LiH-Sorten in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Am Lithiumhydrid der Fa. Metallgesell-

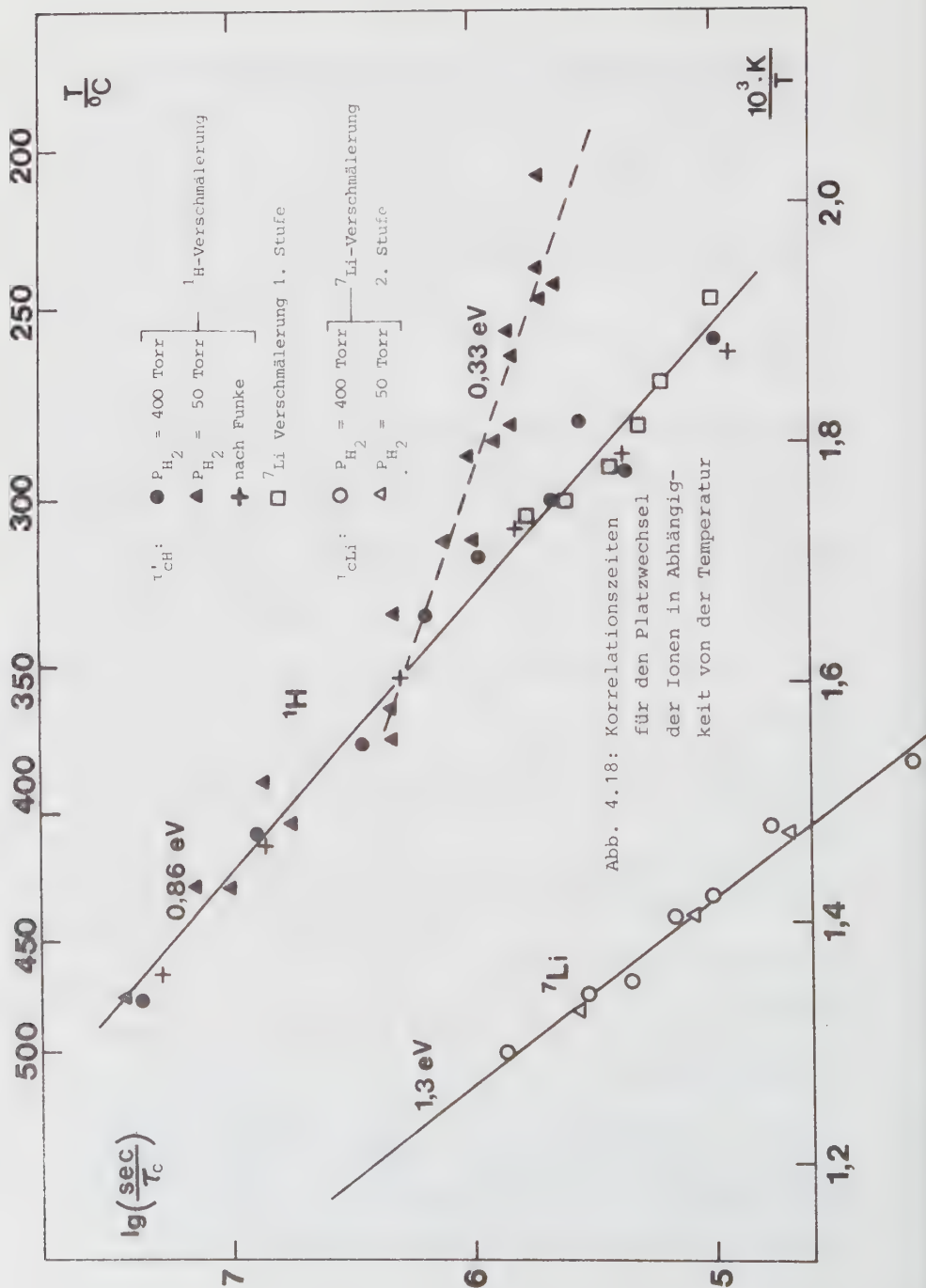


Abb. 4.18: Korrelationszeiten für den Platzwechsel der Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur

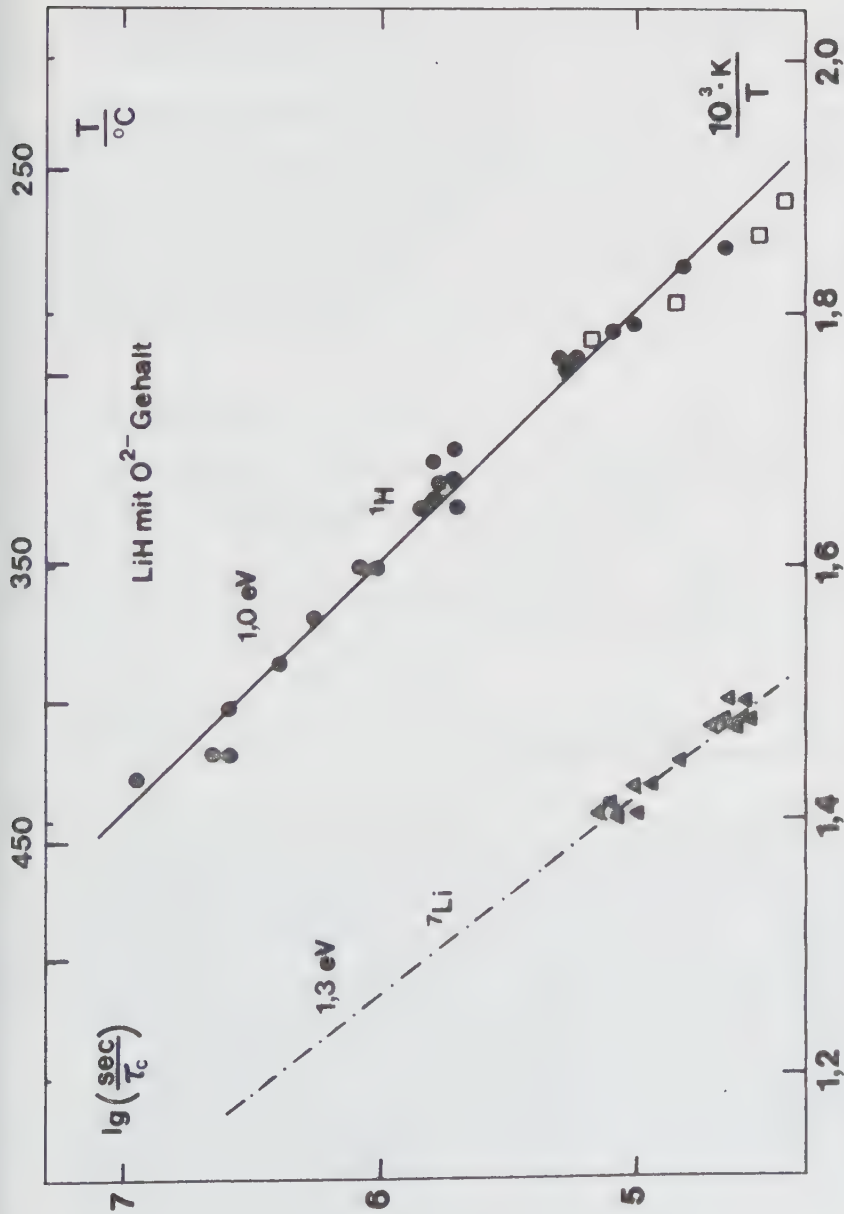


Abb. 4.19: Korrelationszeiten τ_c für den Platzwechsel der Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur (LiH der Fa. Koch-Light).

schaft ist ein Einfluß des Wasserstoffdruckes auf die Wasserstoff-Verschmälerung zu beobachten. Für die beiden Wasserstoffdrücke von 50 und 400 Torr zeigen auch die Korrelationszeiten verschiedene Verläufe (Abb. 4.18). Für die Temperaturabhängigkeit von τ_{CH} gilt jeweils die folgende Beziehung:

$$P_{\text{H}_2} = 50 \text{ Torr}; \quad \tau'_{\text{CH}} = 1,2 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \frac{(0,33 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

$$P_{\text{H}_2} = 400 \text{ Torr}; \quad \tau'_{\text{CH}} = 6,0 \cdot 10^{-14} \cdot \exp \frac{(0,86 \pm 0,08) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

Für das Lithiumhydrid der Fa. Koch-Light, an dem eine Abhängigkeit des Wasserstoffdruckes nicht zu beobachten ist, gilt für τ'_{CH} (Abb. 4.19) die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\tau'_{\text{CH}} = 7,5 \cdot 10^{-15} \cdot \exp \frac{(1,0 \pm 0,08) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

b) Erste Stufe der Lithium-Verschmälerung

Die erste Stufe der Lithium-Verschmälerung erfolgt im gleichen Temperaturbereich, in dem sich die Wasserstofflinie verschmälert. Mit der gleichen Annahme, die im vorigen Abschnitt gemacht worden ist ($\nu_{\text{H}} \gg \nu_{\text{Li}}$), kann man für diese Lithium-Verschmälerung folgendes aussagen: Der Term in Gl. (4.23) mit τ_{CHLi} bestimmt den Verlauf dieser Verschmälerung, der andere Term mit τ_{cLi} liefert nur einen konstanten Beitrag zur Linienbreite, da für diese Korrelationszeit der Grenzfall $\tau_{\text{cLi}} \rightarrow \infty$ gilt. Damit ergibt sich aus Gl. (4.23) die folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\Delta H_w}{a \cdot b}\right)^2 = \frac{3}{2} \cdot C_{LiLi} + \frac{4}{3\pi} \cdot C_{LiH} \cdot \arctan \left[\frac{2 \cdot \gamma_{Li} \cdot \Delta H_w \cdot \tau_{CHLi}}{a \cdot b} \right] \quad (4.29)$$

Der Term $\frac{3}{2} C_{LiLi}$ bestimmt die Breite ΔH_w^O am Ende der ersten Stufe. Mit der für eine gaußförmige Linie gültigen Beziehung zwischen dem Wendepunktsabstand ΔH_w und dem 2. Moment M_2 erhält man für diesen Bereich der Verschmälnerung die folgenden Beziehungen:

$$\frac{3}{2} C_{LiLi} = \widetilde{M}_{2Li}^O = \frac{1}{4} \cdot (\widetilde{\Delta H_w^O})^2 \quad (4.30a)$$

$$\frac{3}{2} C_{LiH} = M_{2Li}^O - \widetilde{M}_{2Li}^O = \frac{1}{4} \left\{ (\Delta H_w^O)^2 - (\widetilde{\Delta H_w^O})^2 \right\} \quad (4.30b)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (4.29), speziell für eine gaußförmige Linie ($a \cdot b = 2$):

$$\tau_{CHLi} = \frac{1}{\gamma_{Li} \cdot \Delta H_w} \cdot \tan \left\{ \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(\Delta H_w)^2 - (\widetilde{\Delta H_w^O})^2}{(\Delta H_w^O)^2 - (\widetilde{\Delta H_w^O})^2} \right\} \quad (4.31)$$

Die Bestimmung von τ_{CHLi} aus der ersten Stufe der Lithium-Verschmälnerung ist möglich, aber diese Korrelationszeit ist bei gleicher Meßgenauigkeit in der Linienbreite ΔH_w mit einem relativ großen Fehler behaftet, da in Gl. (4.31) die Differenzen von Linienbreiten auftreten. In der Abb. 4.18 und Abb. 4.19 sind die nach Gl. (4.26) auf τ'_{CH} umgerechnete τ_{CHLi} -Werte mit eingetragen. Die Übereinstimmung mit den aus der Wasserstoff-Verschmälnerung ermittelten τ'_{CH} -Werte ist befriedigend.

c) Zweite Stufe der Lithium-Verschmälderung

Am Ende der ersten Stufe bewegen sich die Wasserstoffionen so schnell, daß sie zur Linienbreite nicht oder jedenfalls nur wenig beitragen. Der zweite Term in Gl. (4.23) mit τ_{CHLi} ist vernachlässigbar klein geworden. Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{\Delta H_w}{a \cdot b} \right)^2 = \frac{3}{\pi} \cdot C_{\text{LiLi}} \cdot \arctan \left[\frac{\Delta H_w}{a \cdot b} \cdot 2 \tau_{\text{cLi}} \right] \quad (4.32)$$

Die Form der Gl. (4.32) ist der Gleichung für ein Ein-Spin-System von BPP ähnlich, man hat es wegen der relativ schnellen Bewegung der H^- -Ionen mit einem Quasi-Ein-Spin-System zu tun.

Mit Gl. (4.30a) wird aus Gl. (4.32)

$$\tau_{\text{cLi}} = \frac{a \cdot b}{2 \cdot \gamma_{\text{Li}} \Delta H_w} \tan \left[\frac{2 \pi}{a^2 b^2} \cdot \frac{\Delta H_w}{\widetilde{\Delta H_w^O}} \right]^2 \quad (4.33)$$

Für alle Proben gemeinsam beträgt die Linienbreite nach der ersten Stufe $\widetilde{\Delta H_w^O} = (7,2 \pm 0,4)$ Gauß. Die unter Berücksichtigung der Linienform-Änderung ermittelten Korrelationszeiten τ_{cLi} sind in Abb. 4.18 bzw. Abb. 4.19 mit eingetragen.

Der Temperaturbereich bei der Lithium-Verschmälderung am Lithiumhydrid der Fa. Koch-Light ist durch den Li_2O -Gehalt begrenzt; die Verfolgung der Verschmälderung wird durch die schmale Linie von ^7Li in Li_2O gestört, man kann die beiden Lithium-Signale nicht mehr auftrennen. Die in Abb. 4.19 eingezeichnete Ausgleichsgerade für τ_{cLi} in dieser Probe ist aus der Abb. 4.18 entnommen. Man erkennt keinen Unterschied zwischen den τ_{cLi} -Werten der beiden Proben. Es ergibt sich für beide Proben für τ_{cLi} eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\tau_{\text{cLi}} = 8,2 \cdot 10^{-15} \exp \frac{(1,3 \pm 0,1)}{kT} \text{ sec}$$

Die bei dieser Auswertung der Linienverschmälerung gemachte Annahme, $v_{\text{H}} \gg v_{\text{Li}}$, ist durch die Ergebnisse bestätigt worden. An der Abb. 4.18 bzw. Abb. 4.19 sieht man, daß v_{Li} im ganzen Temperaturbereich der Verschmälerung mindestens um einen Faktor 50 kleiner ist.

4.2.1.2 Diskussion der Ergebnisse der Bewegungsverschmälerung

Die Bewegungsverschmälerung von ^7Li und ^1H im Lithiumhydrid wurde an zwei LiH-Sorten verschiedener Herkunft verfolgt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Sorten liegt in ihrem O^{2-} -Gehalt; das Lithiumhydrid der Fa. Koch-Light ist wegen der feinkristallinen Form durch Li_2O verunreinigt, die Konzentration an Li_2O entspricht der Sättigungskonzentration.

Außerdem wurde die Messung unter verschiedenen Wasserstoffdrücken durchgeführt, dabei wurde ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden LiH-Sorten festgestellt.

Die bei den beiden LiH-Sorten gemachten Beobachtungen und die aus den Auswertungen ermittelten Energieparameter für die Sprungfrequenz der Ionen sollen diskutiert und gedeutet werden.

An dem Lithiumhydrid der Fa. Metallgesellschaft wurden bei den zwei verschiedenen Wasserstoffdrücken unterschiedliche Energieparameter aus der Wasserstoff-Verschmälerung für die Sprungfrequenz der H^- -Ionen ermittelt. Die Energie beträgt bei einer Messung unter 400 Torr H_2 $(0,86 \pm 0,05) \text{ eV}$, während unter 50 Torr H_2 eine wesentlich niedrigere Energie von nur

(0,33 $\pm$ 0,05) eV gefunden wurde.

Für den Platzwechsel der H^- -Ionen über Leerstellen stehen die Sprungfrequenzen der H^- -Ionen ν_H und die Sprungfrequenz der Leerstellen ν_V bei einer Leerstellenkonzentration $[V_H^\bullet]$ durch die folgende Gleichung miteinander in Beziehung:

$$\nu_H = [V_H^\bullet] \cdot \nu_V$$

Der kleinere Energieparameter von (0,33 $\pm$ 0,05) eV kann auf die Schwellenenergie für den Platzwechsel der Anionen-Leerstellen $E_V(H)$ dann zurückgeführt werden, wenn durch den Wasserstoffdruck von 50 Torr eine konstante Konzentration der Anionen-Leerstellen erzeugt wird ($[V_H^\bullet] = \text{konstant}$).

Daß dies tatsächlich der Fall ist, erkennt man aus der Größe der Änderung von ν_H bei der Variation des Wasserstoffdruckes. Falls $[V_H^\bullet]$ nicht konstant, sondern durch den Wasserstoffdruck bestimmt wäre, würde man bei Änderung des Druckes von 50 auf 400 Torr nach

$$[V_H^\bullet] \sim p_{H_2}^{-1/2}$$

eine Änderung von $[V_H^\bullet]$ und damit der Sprungfrequenz um einen Faktor 2,8 erwarten. Die Meßergebnisse (Abb. 4.18) zeigen jedoch bei Temperaturen um 250 °C eine Änderung der Sprungfrequenz um einen Faktor 6. Diese größere Zunahme bedeutet, daß die vorhandene Leerstellen-Konzentration größer als die erwartete ist. Man muß deshalb annehmen, daß eine Leerstellen-Konzentration, die sich bei höheren Temperaturen eingestellt hat, eingefroren worden ist. Diese Annahme kann durch die experimentellen Beobachtungen gestützt werden. Einen unterschiedlichen Verlauf der

Wasserstoff-Verschmälung zwischen den beiden Drücken kann man nur beobachten, wenn das Lithiumhydrid unter 50 Torr bei Temperaturen um 400°C für 2 bis 3 Stunden getempert worden ist. Da sich das Fehlordnungsgleichgewicht bei einer Temperatur von 400°C erst nach Stunden einstellt, wird sich bei tieferen Temperaturen das Gleichgewicht während der Meßzeit nicht mehr einstellen können. Die Einstellung des Fehlordnungsgleichgewichts zwischen dem auf der Oberfläche des Kristalls herrschenden Wasserstoffdruckes und der Fehlstellenkonzentration, die nur durch Diffusionsprozesse möglich ist, ist viel zu langsam.

Ein Vergleich der unter 400 Torr H_2 -Druck gemessenen Verschmälung am LiH der Fa. Metallgesellschaft mit der entsprechenden Kurve für die Substanz der Fa. Koch-Light zeigt kaum einen Unterschied. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß die Energie von 0,86 eV einem LiH zuzuordnen ist, das O^{2-} als Li_2O enthält. Dann würde sich die Energie von 0,86 eV aus zwei Anteilen zusammensetzen: Die Schwellenenergie der Anionen-Leerstellen von 0,33 eV und einem Energiebeitrag, durch den die Temperaturabhängigkeit der Anionen-Leerstellen bestimmt wird. Nimmt man an, daß die Konzentration der freien Anionen-Leerstellen $\left[\text{V}_{\text{H}}^{\cdot} \right]$ durch die Assoziation dieser Leerstellen mit den eingebauten O^{2-} -Ionen bestimmt wird, dann handelt es sich beim zusätzlichen Energiebeitrag um die Assoziationsenthalpie. In diesem Bild läßt sich sowohl der kleine Unterschied der Verschmälung der beiden Proben als auch der größere Energieparameter am LiH der Fa. Koch-Light von 1,0 eV verstehen, nicht aber der Energieparameter für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen von 1,3 eV.

Die Bewegungsverschmälerung wird nur durch den Platzwechsel der Ionen durch die freien Leerstellen hervorgerufen, wenn man annimmt, daß die eingebauten O^{2-} -Ionen nicht oder sehr wenig beweglich sind.

Die kleine Temperaturverschiebung wird vermutlich durch die begrenzte Löslichkeit von Li_2O im Lithiumhydrid verursacht. Wenn diese Vermutung zutreffen sollte, dann enthält der größere Energieparameter von $(1,0 \pm 0,1)$ eV neben der Schwellenenergie und der Assoziationsenthalpie noch zusätzlich die Löslichkeitsenthalpie.

Bei dem Platzwechsel der Li^+ -Ionen handelt es sich bei der untersuchten Substanz um den Platzwechsel der Minoritätsfehlstellen (Kationen-Leerstellen). Dadurch sollte in dem Energieparameter von 1,3 eV neben der Schwellenenergie von 0,53 eV, die aus den Leitfähigkeitsmessungen von Pretzel (Pretzel 1962) und Varatsos (Varatsos 1974) bekannt sind, auch noch die Schottky-Fehlordnungsenthalpie H_g enthalten sein. Führt man die Berechnung von H_g aus (genauere Diskussion befindet sich hinter dem folgenden Kapitel), erhält man aus 1,3 eV eine Fehlordnungsenthalpie von 1,3 eV. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten Wert von 2,33 eV viel zu klein (Varatsos 1974).

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse der Linienverschmälerung stützt sich auf Messungen in einem relativ kleinen Temperaturbereich. Die Erweiterung des Meßbereiches zu höheren Temperaturen erlaubt eventuell, die oben erwähnte Vermutung zu sichern und die noch vorhandene Diskrepanz auszuräumen. Daher wurden Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit bei höheren Temperaturen durchgeführt.

4.2.2 Spin-Gitter-Relaxationszeiten am Lithiumhydrid

Der Temperaturbereich bei der Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ist durch die Reaktion des Lithiumhydrids mit dem Gefäß-Material zu höheren Temperaturen hin begrenzt. Die Verwendung eines Gefäßes aus Quarzglas erlaubt immerhin eine Messung bis 620°C und die Verwendung von Bornitrid sogar bis 650°C , wenn während der Messung ein konstanter Wasserstoffdruck herrscht (nicht abgeschmolzene Proben, siehe Abb. 3.7).

Bei Verringerung der Temperatur stellt man fest, daß der in Abb. 3.3 dargestellte freie Induktionsabfall (FID) immer kürzer wird. Die Zeit, in der dieser Abfall auf Null fällt, ist umgekehrt proportional zu der Linienbreite (Abragam 1961). Die untere Temperaturgrenze ist dann erreicht, wenn die Länge des Abfalls kurz wird im Verhältnis zu der Impulsdauer (etwa $20\ \mu\text{sec}$) und Empfängertotzeit (etwa $20\ \mu\text{sec}$). Als untere Temperaturgrenze ergeben sich bei der T_1 -Bestimmung am ^1H -Kern etwa 350°C ($\Delta H_w \approx 1\ \text{Gauß}$) und am ^7Li -Kern etwa 430°C ($\Delta H_w \approx 2,5\ \text{Gauß}$).

In einigen Fällen ist die Ermittlung von T_1 schwierig, weil T_1 relativ lang ist. Deshalb wird nicht nur die 180° - 90° -Impulsfolge verwendet, sondern auch die sogenannte Sättigungsfolge ($n \cdot 90^\circ$ - 90° , siehe Anhang 1), wenn T_1 größer als 2 Sekunden ist.

Die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 folgt im allgemeinen einem Zeitgesetz 1. Ordnung, das heißt, sie läßt sich mit einem einzigen Exponentialterm beschreiben ("einfach exponentiell"). Eine Abweichung von diesem Verlauf wird nur bei dem reinsten Lithiumhydrid der Fa. Metallgesellschaft am

Kern ^1H beobachtet und dieses auch nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich von 530 bis 590 °C. In diesem Fall müßte man für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung mindestens zwei Exponentialterme mit verschiedenen Relaxationszeiten verwenden ("doppelt-exponentiell").

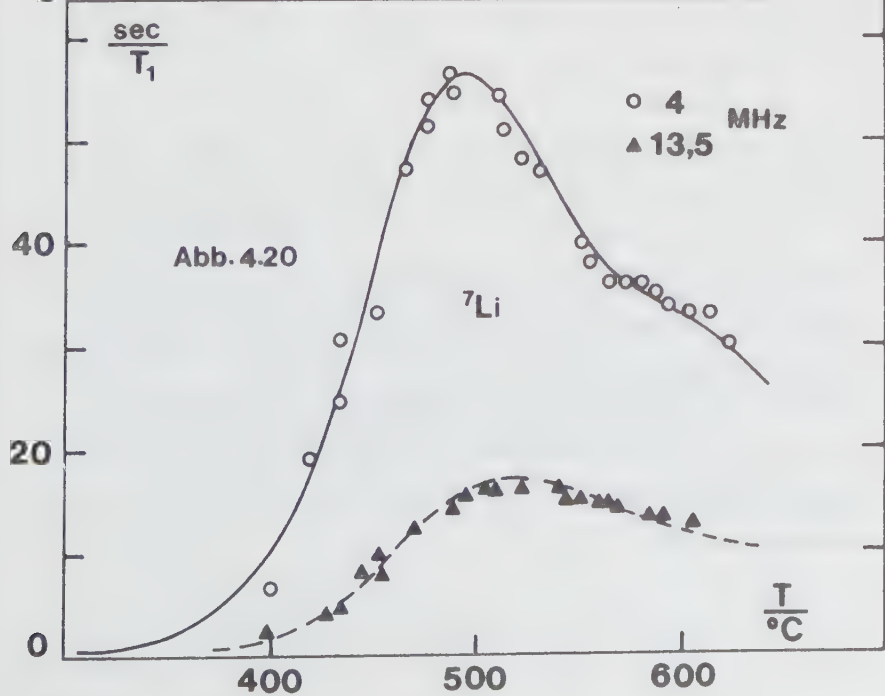
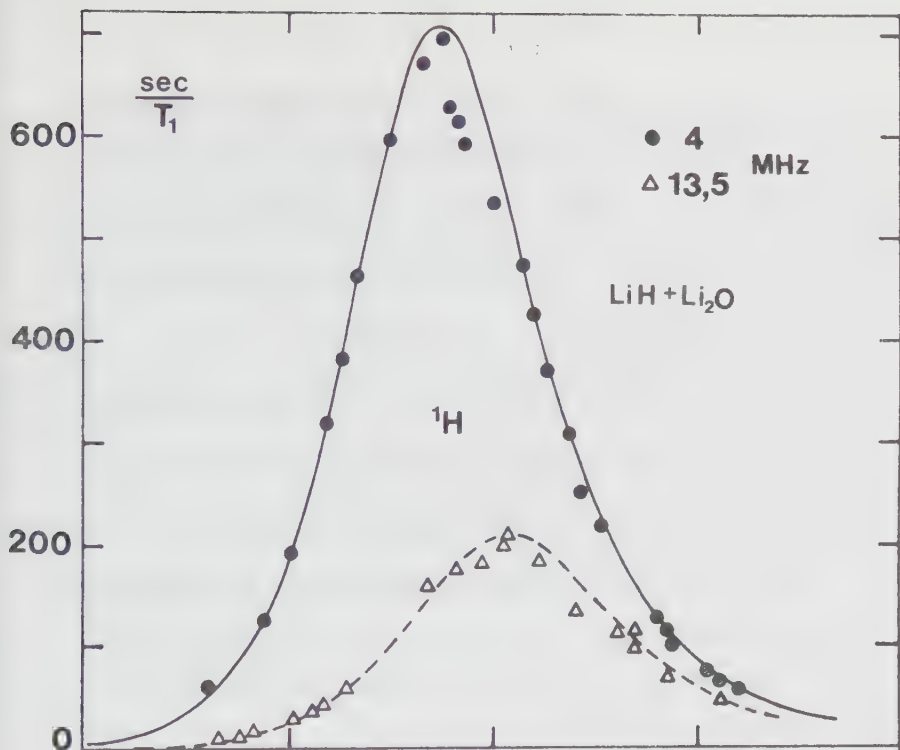
Nun hatte die theoretische Behandlung der Relaxation in einem "Zwei-Spin-System" ergeben, daß der Verlauf der Magnetisierung mit der Zeit in einem solchen System im allgemeinen einem "doppelt-exponentiellen" Zeitgesetz folgt.

Nur in einigen speziellen Fällen, die auf S. 59 besprochen sind, kann man einen "einfach-exponentiellen" Verlauf erwarten. In diesen Fällen läßt sich die Relaxationsrate durch die relativ einfache Gleichung (2.36) bzw. (2.37) beschreiben.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Meßergebnisse ausgewertet, die aus einfach-exponentiellen Zeitverläufen der Magnetisierung erhalten wurden. Anschließend daran werden die Messungen diskutiert, bei denen nicht-exponentielle Kurven auftraten.

4.2.2.1 Lithiumhydrid mit Li_2O -Gehalt (Koch-Light)

In Abb. 4.20 ist für ^1H und ^7Li die Relaxationsrate bei zwei Larmorfrequenzen (4 und 13,5 MHz) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Verlauf der Relaxationsrate von ^1H zeigt in der Temperaturabhängigkeit einen symmetrischen Verlauf. Für ^7Li , vor allem bei der Messung bei 4 MHz, zeigt sich an der Hochtemperaturseite des deutlich zu beobachtenden Maximums eine Schulter, die ein zweites Maximum andeutet.



Für eine Relaxation durch Dipol- oder durch Quadrupol-Wechselwirkung erwartet man eine Frequenzabhängigkeit der maximalen Relaxationsrate proportional zu $1/\omega_0$. Die Verhältnisse der gemessenen maximalen Relaxationsraten für ^1H von $(3,5 \pm 0,2)$ und ^7Li von $(3,3 \pm 0,2)$ stimmen gut mit dem erwarteten Verhältnis der Meßfrequenzen $13,5:4 = 3,3$ überein.

Da die beiden genannten Relaxationsmechanismen die gleiche Frequenzabhängigkeit der maximalen Relaxationsraten aufweisen, kann man nur aus der Messung der Frequenzabhängigkeit über den Relaxationsmechanismus keine Aussage machen. Eine Auswertung der gemessenen Relaxationsraten bezüglich der Platzwechselprozesse im Kristall ist aber nur möglich, wenn der Relaxationsmechanismus bekannt ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß in den untersuchten LiH-Proben die Relaxation durch Dipol-Wechselwirkung vorherrscht.

Bei dem Kern ^1H mit einem Spin $I = 1/2$ ist nur eine Relaxation durch die Dipol-Wechselwirkung möglich. Im Gegensatz dazu besitzt der Kern ^7Li einen Spin $I = 3/2$, an dem die Relaxation sowohl durch Dipol-Wechselwirkung als auch in Gegenwart von Gitterfehlern zusätzlich durch die Quadrupol-Wechselwirkung verursacht werden kann. Bei den Messungen am Lithiumoxid mit Zusätzen wurden zwei Relaxationsmaxima gefunden, von denen das eine auf die Relaxation durch Dipol-Wechselwirkung, das andere auf die Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung zurückgeführt werden konnte. Auch bei den ^7Li -Messungen im Lithiumhydrid treten solche Doppelmaxima auf. Das Dipol-Maximum kann identifiziert werden, denn die Höhe dieses Maximums kann exakt berechnet werden.

An der hier gemessenen Lithiumhydrid-Probe wurde für beide Kerne ^1H und ^7Li ein einfach exponentieller Zeitverlauf der Magnetisierung beobachtet. Die theoretische Behandlung der Relaxation durch Dipol-Wechselwirkung in einem "Zwei-Spin-System" hat ergeben, daß dieser einfache Verlauf in zwei Spezialfällen auftreten kann (siehe S. 59). Die Entscheidung, welcher Fall hier tatsächlich vorliegt, kann durch die Berechnung der maximalen Relaxationsrate am ^1H getroffen werden, da bei diesem Kern die Relaxation nur durch Dipol-Wechselwirkung verursacht werden kann. Eine Rechnung zeigt, daß die Relaxationsrate durch die Gl. (2.36) beschrieben werden kann. Demnach gelten für den Dipol-Anteil der Relaxationsrate die folgenden Beziehungen:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d^{\text{H}} = \frac{1}{T_1^{\text{H}}} + \frac{1}{T_1^{\text{HH}}} \quad (4.34a)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d^{\text{Li}} = \frac{1}{T_1^{\text{Li}}} + \frac{1}{T_1^{\text{LiLi}}} \quad (4.34b)$$

Die einzelnen Relaxationsraten sind durch die Gl. (2.33) gegeben. Als Spektraldichtefunktion wird die einfache Funktion nach BPP (Gl. 2.31) eingesetzt.

Die Anwendung der Spektraldichtefunktion nach Torrey bringt keinen wesentlichen Unterschied (s. unten). Unter Berücksichtigung der Gl. (2.30) und $\omega_{\text{H}}/\omega_{\text{Li}} = 2,57$ ergeben sich für die einzelnen Relaxationsraten die folgenden Ausdrücke:

$$\frac{1}{T_1^H} = \frac{C_H}{d^6 \cdot \omega_H} \cdot \left\{ \frac{\omega_H \cdot \tau_{CH}}{1 + (\omega_H \tau_{CH})^2} + 4 \cdot \frac{\omega_H \cdot \tau_{CH}}{1 + 4(\omega_H \tau_{CH})^2} \right\} \quad (4.35a)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{HH}} = \frac{C_{HH}}{d^6 \cdot \omega_H} \cdot \left\{ \frac{1}{3} \cdot \frac{\omega_H \tau_{CHLi}}{1 + 0,37(\omega_H \tau_{CH})^2} \right. \\ \left. + \frac{\omega_H \cdot \tau_{CHLi}}{1 + (\omega_H \tau_{CHLi})^2} + 2 \cdot \frac{\omega_H \cdot \tau_{CHLi}}{1 + 1,95(\omega_H \tau_{CHLi})^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.35b)$$

$$\frac{1}{T_1^{Li}} = \frac{C_{Li}}{d^6 \cdot \omega_{Li}} \cdot \left\{ \frac{\omega_{Li} \cdot \tau_{CLi}}{1 + (\omega_{Li} \tau_{CLi})^2} + 4 \cdot \frac{\omega_{Li} \cdot \tau_{CLi}}{1 + 4(\omega_{Li} \tau_{CLi})^2} \right\} \quad (4.35c)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{LiLi}} = \frac{C_{LiLi}}{d^6 \cdot \omega_{Li}} \cdot \left\{ \frac{1}{3} \cdot \frac{\omega_{Li} \cdot \tau_{CHLi}}{1 + 2,46(\omega_{Li} \tau_{CHLi})^2} + \frac{\omega_{Li} \cdot \tau_{CHLi}}{1 + (\omega_{Li} \tau_{CHLi})^2} \right. \\ \left. + 2 \cdot \frac{\omega_{Li} \cdot \tau_{CHLi}}{1 + 12,74(\omega_{Li} \tau_{CHLi})^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.35d)$$

Für die Konstanten C gelten die folgenden Beziehungen:

$$C_H = \frac{2}{5} \gamma_H^4 \cdot n^2 \cdot I_H \cdot (I_H + 1) \cdot Z_{HH} \quad (\text{sec}^{-2})$$

$$C_{HH} = \frac{2}{5} \gamma_H^2 \cdot \gamma_{Li}^2 \cdot n^2 \cdot I_{Li} \cdot (I_{Li} + 1) \cdot Z_{HLi} \cdot f_{Li}$$

$$C_{Li} = \frac{2}{5} \gamma_{Li}^4 \cdot h^2 \cdot I_{Li} \cdot (I_{Li} + 1) \cdot Z_{LiLi} \cdot f_{Li}$$

$$C_{LiLi} = \frac{2}{5} \gamma_{Li}^2 \cdot \gamma_H^2 \cdot I_H \cdot (I_H + 1) \cdot Z_{HLi} \cdot f_{Li}$$

Für das Lithiumhydrid war in Tabelle 2.2 bereits die sogenannte Gittersumme Z angegeben worden (bei gleichen Ionen ist

$Z_{HH} = Z_{LiLi} = 115,6/d^6$ und bei verschiedenen Ionen gilt

$Z_{HLi} = 422,1/d^6$). Mit den für die ^7Li - und ^1H -Kerne bekannten

Daten lassen sich die Konstanten C berechnen. Diese berechneten Werte sind in der Tabelle 4.7 eingetragen.

Die Maxima der Relaxationsraten nach Gl. (4.35) werden durch die in Klammern stehenden Funktionen $F(\omega_0 \cdot \tau_c)$ bestimmt, die ihr Maximum jeweils bei einem bestimmten Wert $\omega_0 \cdot \tau_c^*$ erreichen. Die Maximumbedingungen werden numerisch ermittelt. Die auf diese Weise ermittelten Maxima von $F(\omega_0 \cdot \tau_c^*)$ und die zugehörigen $\omega_0 \cdot \tau_c^*$ -Werte sind auch in der Tabelle 4.7 angegeben. Die maximalen Relaxationsraten lassen sich mit den Werten der Tabelle 4.7 für eine bestimmte Larmorkreisfrequenz ω_0 nach der folgenden Beziehung berechnen:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^* = \frac{C}{d^6 \cdot \omega_0} \cdot F(\omega_0 \cdot \tau_c^*) \quad (4.36)$$

Da experimentell die Relaxationsmaxima bei Temperaturen um 480 °C beobachtet werden, muß die Gitterkonstante d bei dieser Temperatur eingesetzt werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von Lithiumhydrid gilt nach Zalkin (Zalkin 1953) die folgende Beziehung

$$d(T) = 4,083 \cdot 10^{-8} \cdot \left\{ 1 + 4,2 \cdot 10^{-5} \cdot (T-25) + 1,9 \cdot 10^{-8} \cdot (T-25)^2 \right\} \text{ (cm)} \quad (4.37)$$

In der Tabelle 4.7 sind die mit der Gitterkonstante $d(480^\circ\text{C}) = 4,17 \cdot 10^{-8}$ cm für eine Larmorfrequenz von 4 MHz ($\omega_0 = 2\pi \cdot 4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$) nach Gl. (4.36) berechneten maximalen Relaxationsraten eingetragen.

Tabelle 4.7: Daten für die Berechnung der maximalen Relaxationsraten nach Gl. (4.36)

	C ($\text{sec}^{-2} \text{ cm}^6$)	$\omega_O \tau_C^*$	$F(\omega_O \tau_C^*)$	$(1/T_1)^*$ bei 4 MHz (sec^{-1})
$\frac{1}{T_1^H}$	$C_H = 1,96 \cdot 10^{-35}$	$\omega_H \tau_{CH}^* = 0,62$	1,43	212
$\frac{1}{T_1^{HH}}$	$C_{HH} = 5,00 \cdot 10^{-35}$	$\omega_H \tau_{CHLi}^* = 0,92$	1,43	541
$\frac{1}{T_1^{Li}}$	$C_{Li} = 2,07 \cdot 10^{-36}$	$\omega_{Li} \tau_{cLi}^* = 0,62$	0,77	22,9
$\frac{1}{T_1^{LiLi}}$	$C_{LiLi} = 9,97 \cdot 10^{-36}$	$\omega_{Li} \tau_{cHLi}^* = 0,72$	1,43	58,3

Als maximale Relaxationsrate wurde am ^1H bei 4 MHz ein Wert von $(700 \pm 30) \text{ sec}^{-1}$ gemessen. Dieser Wert stimmt mit der berechneten Summe von $(1/T_1^H)^* + (1/T_1^{HH})^* = 753 \text{ sec}^{-1}$ gut überein. Es bedeutet, daß beide Terme etwa bei der gleichen Temperatur ihren Maximumswert erreichen.

Für das ^7Li wurde bei der gleichen Larmorfrequenz eine maximale Relaxationsrate von $(56 \pm 3) \text{ sec}^{-1}$ und eine zusätzliche Schulter gefunden (siehe Abb. 4.20). Dieser Wert entspricht genau der berechneten maximalen Relaxationsrate $(1/T_1^{LiLi})^*$.

Dieses Maximum wird also nur durch $(1/T_1^{LiLi})$ bestimmt; man kann annehmen, daß die auf der Hochtemperaturseite des Maximums auftretende Schulter von etwa 30 sec^{-1} durch den zusätzlichen Beitrag von $(1/T_1^{Li})^*$ zustande kommt. Die gemessenen Relaxationsraten beider Kernsorten im untersuchten Lithiumhydrid lassen

sich also allein durch die Annahme der Relaxation durch die Dipol-Wechselwirkung beschreiben.

Wie schon bei den Messungen der Bewegungsverschmälerung kann man auch aus den T_1 -Messungen folgern, daß die Sprungfrequenz der H^- -Ionen größer ist als die der Li^+ -Ionen. Das Auftreten eines Maximums in der Relaxationsrate bei 1H und zweier Maxima bei 7Li läßt sich nur mit der Annahme $\nu_H \gg \nu_{Li}$ vereinbaren (s. auch S. 170 f). Der Term $(1/T_1^{Li})$ wird durch die Korrelationszeit τ_{cLi} bestimmt, diese Zeit beinhaltet nur ν_{Li} (siehe Gl. (4.25b)). Im Gegensatz dazu wird der Term $(1/T_1^{LiLi})$ durch die Korrelationszeit τ_{cHLi} bestimmt, in der die Sprungfrequenzen beider Ionen ν_H und ν_{Li} als Summe auftreten (s. Gl. 4.26c). Da der Term $(1/T_1^{Li})$ erst bei höheren Temperaturen als der Term $(1/T_1^{LiLi})$ zur Geltung kommt, kann es nur bedeuten, daß die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen kleiner ist als die der H^- -Ionen ($\nu_H \gg \nu_{Li}$).

4.2.2.2 Auswertung der Meßergebnisse

a) T_1 -Messungen an 1H

Die Auswertung wird wesentlich vereinfacht, da ν_H groß gegen ν_{Li} ist. Damit ergibt sich aus Gl. (4.25a) und (4.25c)

$$\tau_{cHLi} = 1,4 \cdot \tau_{cH} \quad (4.38)$$

Mit $C_{HH} = 2,55 C_H$ und $\omega_H \cdot \tau_{CH} = y$ erhält man für $(1/T_1)_d^H$ nach Gl. (4.34a) und (4.35) die folgende Beziehung:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d^H = \frac{C_H}{d^6 \omega_H} \left[\left(\frac{y}{1+y^2} + 4 \cdot \frac{y}{1+4y^2} \right) + 2,55 \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{1,4 y}{1+0,73 y^2} + \frac{1,4y}{1+1,96 y^2} + 2 \cdot \frac{1,4y}{1+3,82 y^2} \right) \right] \quad (4.39)$$

Das Maximum von $(1/T_1)_d^H$ wird bei einem bestimmten Wert $y^* = \omega_H \cdot \tau_{CH}^* = 0,64$ erreicht, damit folgt für

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d^{H*} = \frac{C_H}{d^6 \omega_H} \cdot 5,06 \quad (4.40)$$

Berechnet man das Relaxationsmaximum von 1H mit der Gl. (4.40), so ergibt sich für die Larmorfrequenz von 4 MHz mit $d(480^\circ C)$ ein Wert von $(1/T_1)_d^H = 750 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Wert unterscheidet sich gar nicht von der obigen Berechnung der maximalen Relaxationsrate von 1H durch die Summierung von $(1/T_1^H)^* + (1/T_1^{HH})^* = 753 \text{ sec}^{-1}$. Das bestätigt die Vermutung, daß beide Terme bei dem gleichen $\omega_H \cdot \tau_{CH}^*$ -Wert ihr Maximum erreichen. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.21 die relative Größe von $(1/T_1)_d^H$ und die darin enthaltenen einzelnen Terme $(1/T_1^H)$ bzw. $(1/T_1^{HH})$ in Abhängigkeit von $\lg y$ ($= \lg \omega_H \cdot \tau_{CH}$) dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß der Term $(1/T_1^{HH})$ die Relaxationsrate am 1H -Kern bestimmt (zu 70 Prozent). Dies ist allein auf das Verhältnis $C_{HH}/C_H = 2,55$ zurückzuführen, denn in Gl. (4.39) ergeben die Klammerausdrücke am Maximum einen gleichgroßen Wert

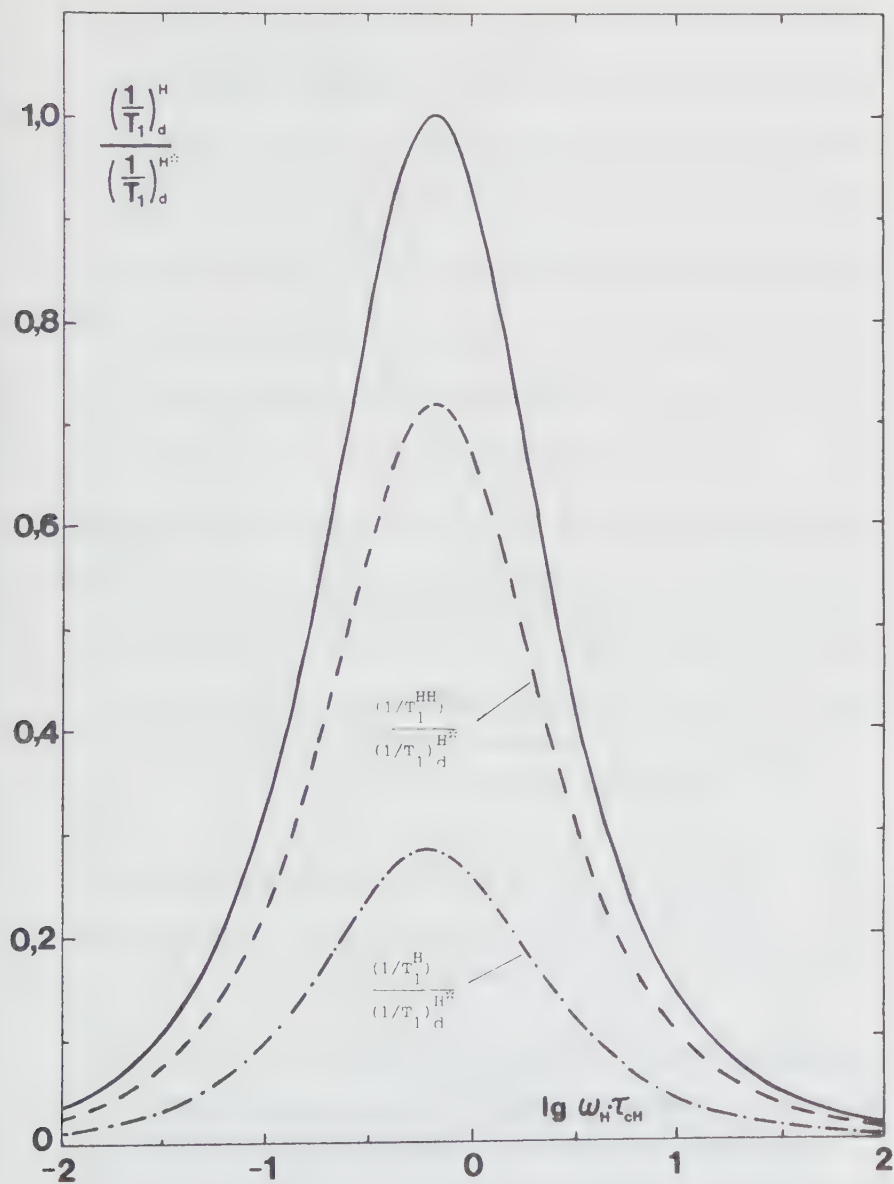


Abb. 4.21: Die relative Größe von $(1/T_1)_d^H$ in Abhängigkeit von

$\lg \omega_H \cdot \tau_{CH}$

(siehe auch Tabelle 4.7).

Bei der Berechnung der Relaxationsraten ist in Gl. (4.35) für die Spektraldichtefunktion der einfache Ansatz nach BPP eingesetzt worden. Würde man die Spektraldichte nach Torrey einsetzen, würden sich die maximalen Relaxationsraten nur um weniger als 5 Prozent verringern bei einem wesentlich größeren Rechenaufwand. Es war oben gezeigt worden, daß sich nur dann größere Abweichungen ergeben, wenn der Parameter k in der Korrelationsfunktion von Torrey Werte größer als 0,5 annimmt. Im Lithiumhydrid muß man bei der Berechnung des dominierenden Anteils $(1/T_1^{HH})$ $k = 0,4824$ einsetzen, nur für den Term $(1/T_1^H)$ gilt $k > 0,5$ ($k = 0,7428$).

Zwar würde der nach Torrey berechnete maximale Wert der Relaxationsrate genau mit dem gemessenen Wert übereinstimmen, es wurde aber dennoch auf eine Auswertung mit dieser Spektraldichte verzichtet, denn

- a) eine um 1 Prozent veränderte Gitterkonstante würde, da die Gitterkonstante in der 6. Potenz eingeht, auch eine Abweichung um 6 Prozent ergeben,
- b) die Deutung der Relaxationsprozesse nach Gl. (2.36), die sich aus der Annahme einer quasistationären Magnetisierung am ^7Li ergibt, würde bei der gleichen Spektraldichtefunktion von BPP auch einem um 6 Prozent kleineren Wert ergeben.

In Anbetracht dieser Unsicherheiten wird zur Auswertung die Gl. (4.39) genommen. Es ist sicher, daß hiermit auf jeden Fall der charakteristische Verlauf der Relaxationsrate in ausreichender Weise wiedergegeben werden kann. Eine Abschätzung der dabei gemachten Fehler ist auf jeden Fall kleiner als 10 Prozent.

Die Auswertung der gemessenen Relaxationsrate in Bezug auf die Korrelationszeit für den Platzwechsel der H^- -Ionen τ_{CH} wird durch eine "Maximumsanpassung" durchgeführt. Dabei werden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Relaxationsraten zu dem maximalen Wert ins Verhältnis gesetzt; d. h. die Verhältnisse von $(1/T_1)_{\text{exp}, T_i} / (1/T_1)_{\text{exp}, T^*}$ werden gebildet. Aus diesen Werten können aus einer Darstellung wie Abb. 4.21 die entsprechenden $\omega_H \cdot \tau_{CH}$ -Werte ermittelt werden. Da die Larmorkreisfrequenz ω_H bekannt ist, kann man τ_{CH} ermitteln. In Abb. 4.22 sind die aus der Messung bei den beiden Frequenzen (4 und 13,5 MHz) am 1H die Korrelationszeiten τ_{CH} in einer Arrhenius-Darstellung aufgezeichnet. Innerhalb der Fehlergrenze von ± 6 Prozent kann man zwischen den τ_{CH} -Werten bei den beiden Frequenzen kaum einen Unterschied beobachten. Die in Abb. 4.22 eingezeichneten Ausgleichsgeraden sind jeweils für jede Frequenz nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" angepaßt. Der Energieparameter von 1,25 eV ist für beide Frequenzen gleich, nur unterscheiden sich die Vorfaktoren. Für die Temperaturabhängigkeit von τ_{CH} gelten die folgenden Beziehungen:

$$4 \text{ MHz} : \tau_{CH} = 8,2 \cdot 10^{-17} \cdot \exp \frac{(1,25 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

$$13,5 \text{ MHz} : \tau_{CH} = 6,1 \cdot 10^{-17} \cdot \exp \frac{(1,25 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

Als Mittelwert gilt eine Temperaturabhängigkeit von τ_{CH}

$$\tau_{CH} = (7,1 \pm 1) \cdot 10^{-17} \cdot \exp \frac{(1,25 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

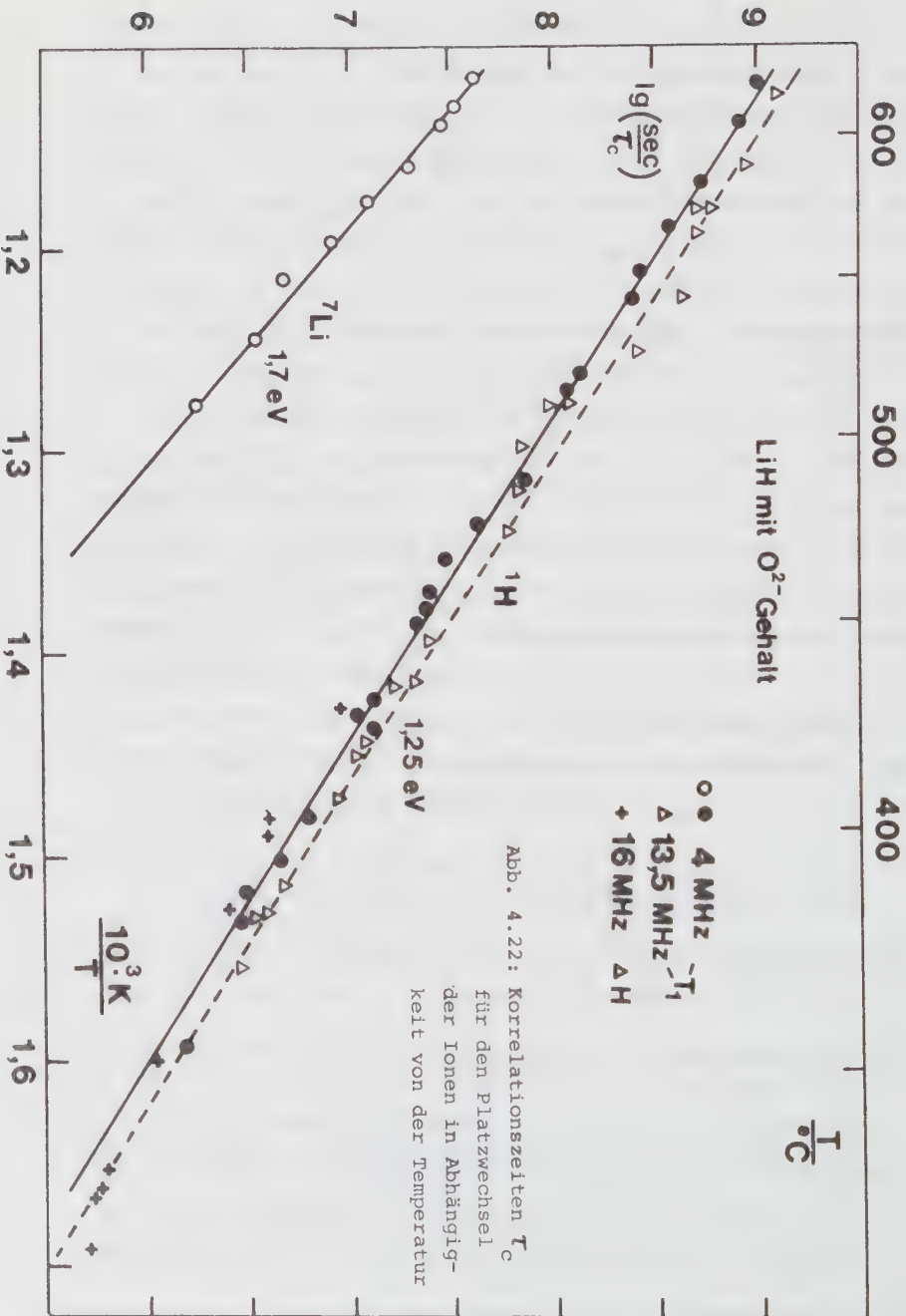


Abb. 4.22: Korrelationszeiten τ_c für den Platzwechsel der Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur

Als Vergleich wurden in Abb. 4.22 auch die τ_{CH} -Werte aus der Messung der Wasserstoff-Verschmälerung eingezeichnet. Der Anschluß an die aus den T_1 -Messungen ermittelten Werte ist gut. In Abb. 4.20 sind die Kurven, die durch die Meßwerte durchgezogen sind, mit Hilfe der Gl. (4.39) berechnet. Für die Temperaturabhängigkeit von τ_{CH} wird jeweils die oben ermittelte Funktion genommen. Da die nach Gl. (4.39) berechnete maximale Relaxationsrate um 5 Prozent zu groß ist, wird diese Höhe durch einen konstanten Faktor von 0,95 angepaßt. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten ist ausgezeichnet.

b) T_1 -Messungen am ^7Li

Die im vorigen Abschnitt durchgeführte Diskussion hat gezeigt, daß die Relaxation von ^7Li durch die Dipol-Wechselwirkung bestimmt wird und die gemessenen Relaxationsraten nach folgender Beziehung berechnet werden können

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \frac{1}{T_1^{\text{LiLi}}} + \frac{1}{T_1^{\text{LiLiLi}}} \quad (4.34b)$$

Dabei gelten für die einzelnen Relaxationsterme $(1/T_1^{\text{Li}})$ und $(1/T_1^{\text{LiLi}})$ die Gl. (4.35c) und Gl. (4.35d). Die Temperaturabhängigkeit von $(1/T_1^{\text{LiLiLi}})$ wird durch die Korrelationszeit τ_{CHLi} bestimmt, diese Zeit hängt mit der Korrelationszeit τ_{CH} über $\tau_{\text{CHLi}} = 1,4 \cdot \tau_{\text{CH}}$ (Gl. 4.38) zusammen. Aus den T_1 -Messungen an den Wasserstoffkernen ist aber τ_{CH} in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bekannt. Es läßt sich damit $(1/T_1^{\text{LiLiLi}})$ als Funktion der Temperatur vollständig berechnen.

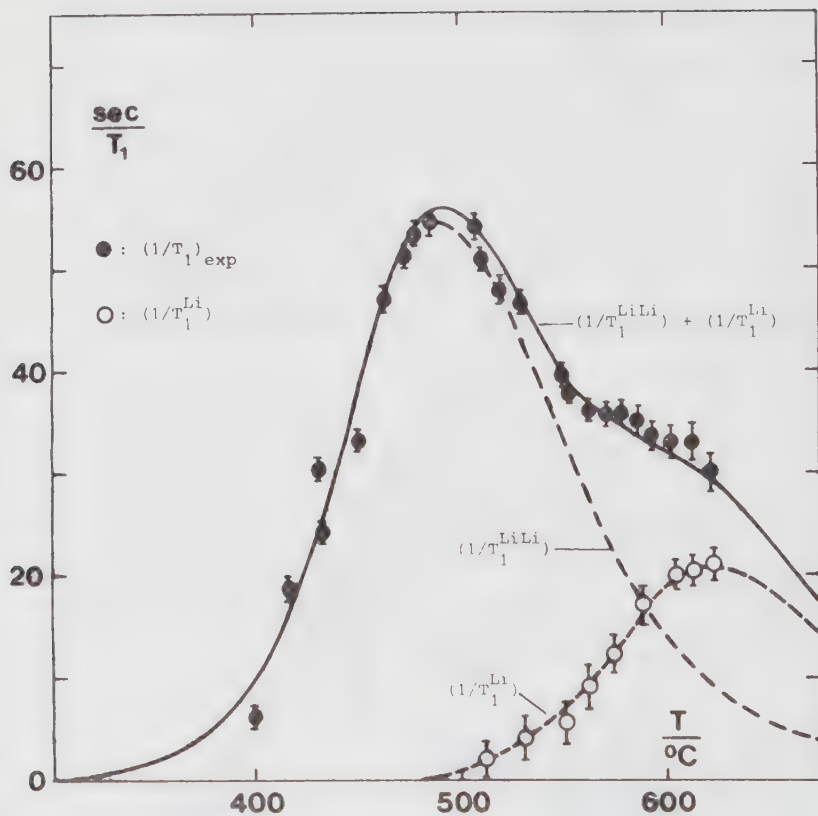


Abb. 4.23: Aufteilung des Relaxationsbeitrages durch den Term $(1/T_1)^{\text{LiLi}}$ aus den gemessenen Relaxationsraten $(1/T_1)_{\text{exp}}$

Der noch unbekannte Anteil zur Relaxationsrate $(1/T_1^{\text{Li}})$ und die darin enthaltene, gesuchte Korrelationszeit τ_{CLi} für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen wird auf folgendem Wege gefunden:

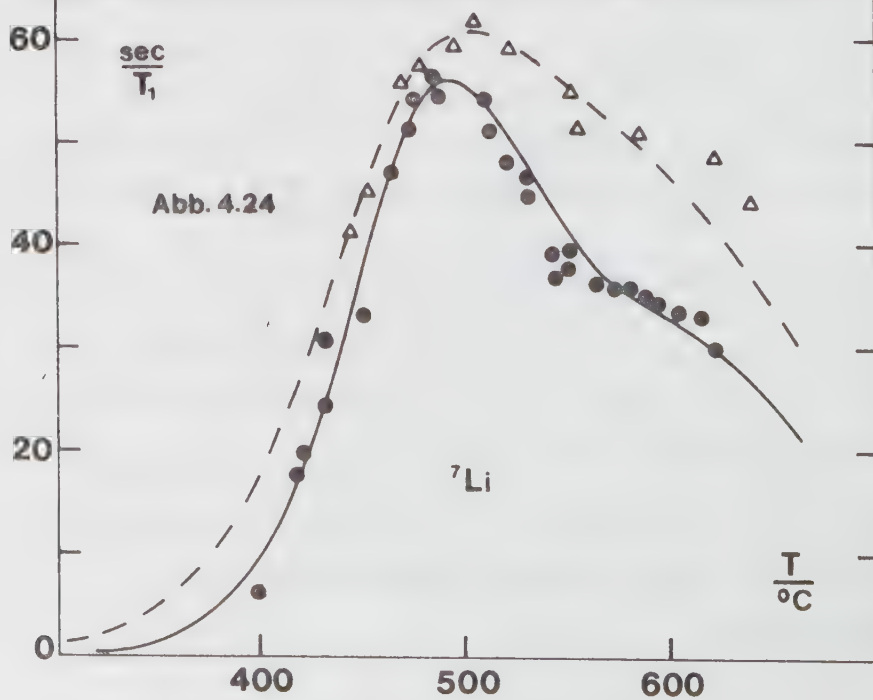
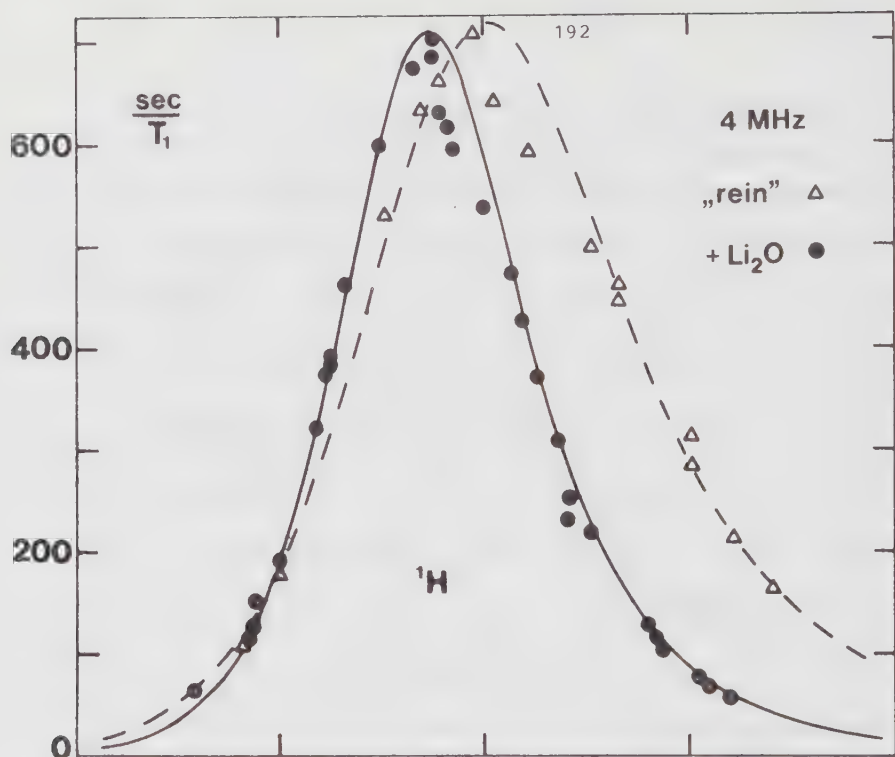
Von den Meßwerten der Relaxationsraten wird der berechnete Anteil für $(1/T_1^{\text{LiLi}})$ abgezogen. Dabei wird, wie schon bei der Auswertung der Relaxationszeiten des Wasserstoffs die berechnete Kurve für $(1/T_1^{\text{LiLi}})$ mit dem konstanten Faktor 0,95 reduziert. In Abb. 4.23 sind die Differenzwerte eingezeichnet. Deutlich zeigt sich bei einer Temperatur von $(625 \pm 15)^\circ\text{C}$ ein Maximum mit einer Höhe von $(21 \pm 2) \text{ s}^{-1}$. Dieses Maximum war oben bereits dem Anteil $(1/T_1^{\text{Li}})$ zugeschrieben worden. Berechnet man nun nach Gl. (4.36) $(1/T_1^{\text{Li}})^*$ mit dem Wert der Gitterkonstanten bei 625°C , so erhält man einen Wert von $21,2 \text{ s}^{-1}$. Dies Ergebnis stimmt mit dem beobachteten Wert genau überein. Damit ist auch die Beschreibung der Relaxation von ^7Li durch die Gl. (4.34b) im Nachhinein gerechtfertigt.

Aus der Relaxationsrate $(1/T_1^{\text{Li}})$ können nun nach dem oben beschriebenen Verfahren die Korrelationszeiten τ_{CLi} ermittelt werden. Aus einer Arrhenius-Darstellung (s. Abb. 4.22) gewinnt man eine Temperaturabhängigkeit von τ_{CLi} der Form

$$\tau_{\text{CLi}} = 5,2 \cdot 10^{-18} \cdot \exp \frac{(1,7 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

Gleichzeitig erkennt man in Abb. 4.22, daß die bei der Auswertung gemachte Annahme $\nu_{\text{H}} \gg \nu_{\text{Li}}$ gilt, da die beiden Sprungfrequenzen um einen Faktor 30 verschieden sind.

In der Abb. 4.20 ist die berechnete Kurve der Relaxationsrate der Li-Kerne in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet. Die Meßwerte werden im gesamten Temperaturbereich richtig wiedergegeben.

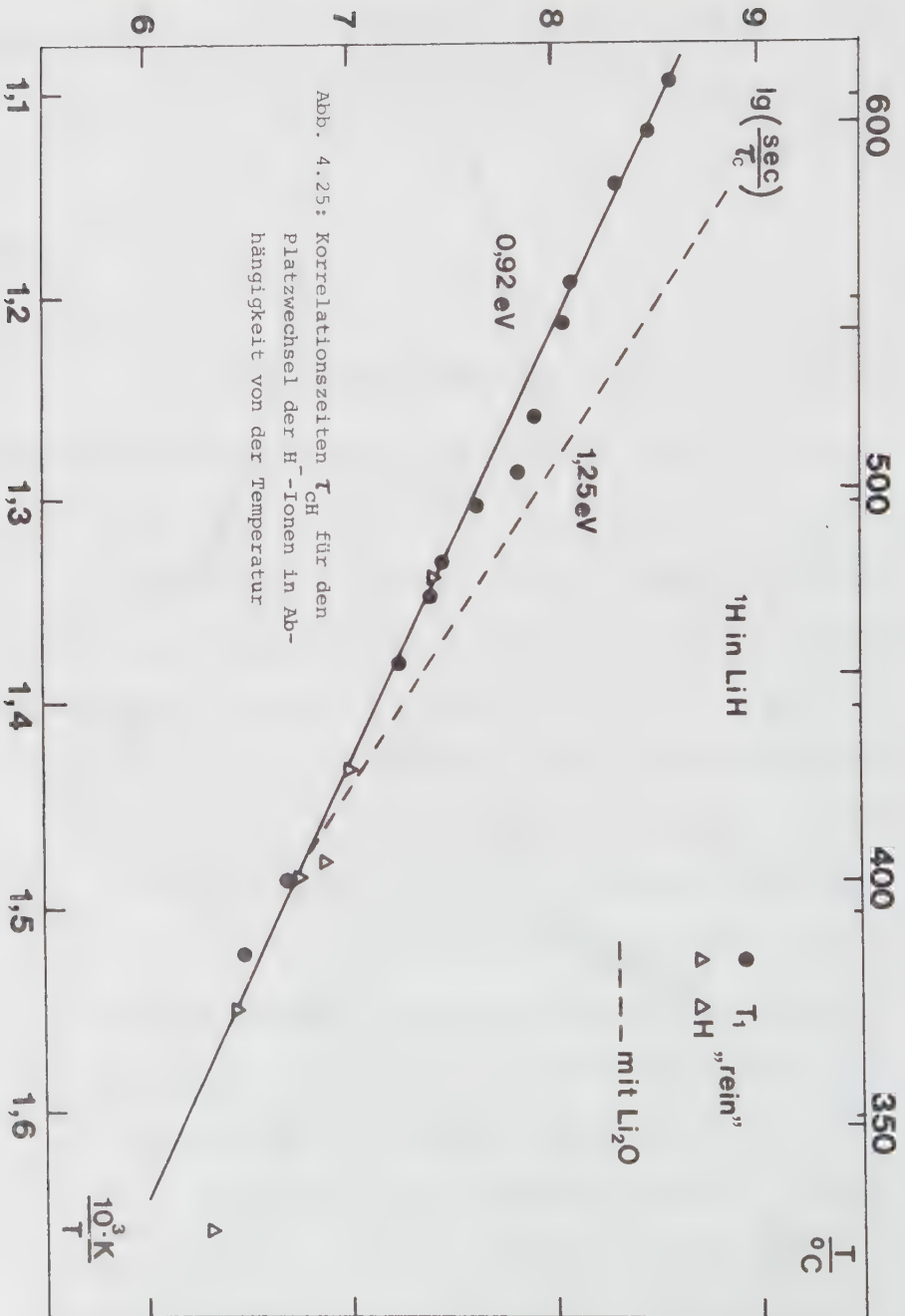


Bei der 13,5 MHz-Messung ist die Auswertung von T_{cLi} nicht möglich, da bei dieser Frequenz wegen der Verschiebung zu höheren Temperaturen die Schulter fast nicht mehr zu beobachten ist.

4.2.2.3 "Reines" Lithiumhydrid (Metallgesellschaft)

In Abb. 4.24 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate ($1/T_1$) von ^1H und ^7Li im Lithiumhydrid der Fa. Metallgesellschaft dargestellt. Die Meßfrequenz betrug 4 MHz, und während der Messung befand sich das Lithiumhydrid in einem Bornitrid-Gefäß. Die Messung wurde unter einem Wasserstoffdruck von 50 Torr durchgeführt. An dieser Probe wurde am Kern ^1H bei Temperaturen zwischen 530 und 590 °C ein zeitlicher Verlauf der Magnetisierung beobachtet, der mindestens durch zwei Exponentialterme mit zwei verschiedenen Relaxationsraten zu beschreiben ist. Da sich diese beiden Relaxationsraten nur maximal um 40 Prozent voneinander unterscheiden, wird für eine erste Auswertung der Mittelwert mit der entsprechenden Fehlerbreite gebildet.

Die Relaxationsraten, die an dem mit Li_2O gesättigten Lithiumhydrid (Koch-Light) ermittelt wurden (siehe Kap. 4.2.2.1), sind als Vergleich mit eingezeichnet. Die beiden Proben zeigen qualitativ in ihrer Temperaturabhängigkeit einen ähnlichen Verlauf. An ^1H wird ein Maximum und an ^7Li werden zwei Maxima beobachtet, wobei das zweite auch hier nur als Schulter angedeutet ist. Damit läßt sich auch an dieser Probe sofort sagen,



daß in dem reineren Lithiumhydrid die Sprungfrequenz der H^- -Ionen größer ist als die der Li^+ -Ionen ($\nu_H \gg \nu_{Li}$).

Die unterschiedlichen Temperaturen, an denen das 1H -Relaxationsmaximum der beiden Proben auftritt, und auch die absoluten Relaxationsraten am 7Li lassen darauf schließen, daß im reineren Lithiumhydrid die Sprungfrequenz der H^- -Ionen kleiner ist als im Lithiumhydrid mit dem Li_2O -Gehalt, der bis zur Sättigungskonzentration reicht. Außerdem deutet der breitere Verlauf der Relaxationsrate in seiner Temperaturabhängigkeit am reineren Lithiumhydrid im Vergleich zum anderen Lithiumhydrid auf einen kleineren Energieparameter für den Platzwechsel der H^- -Ionen hin.

Die Relaxationsraten an 1H und 7Li werden nach dem in Kap. 4.2.2.2 ausführlich dargestellten Verfahren ausgewertet. In Abb. 4.25 sind die Korrelationszeiten τ_{CH} für den Platzwechsel der H^- -Ionen in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Die durchgezogene Ausgleichsgerade gehört zu einer Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\tau_{CH} = 1,9 \cdot 10^{-14} \exp \frac{(0,92 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

In Abb. 4.25 ist die Ausgleichsgerade für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_{CH} , die sich aus der Messung bei der gleichen Meßfrequenz im Lithiumhydrid mit Li_2O -Gehalt ergeben hat, ebenfalls eingezeichnet. Deutlich ist zu erkennen, daß tatsächlich die Sprungfrequenz der H^- -Ionen $\nu_H (\sim 1/\tau_{CH})$ im reineren Lithiumhydrid kleiner ist. Außerdem weist die

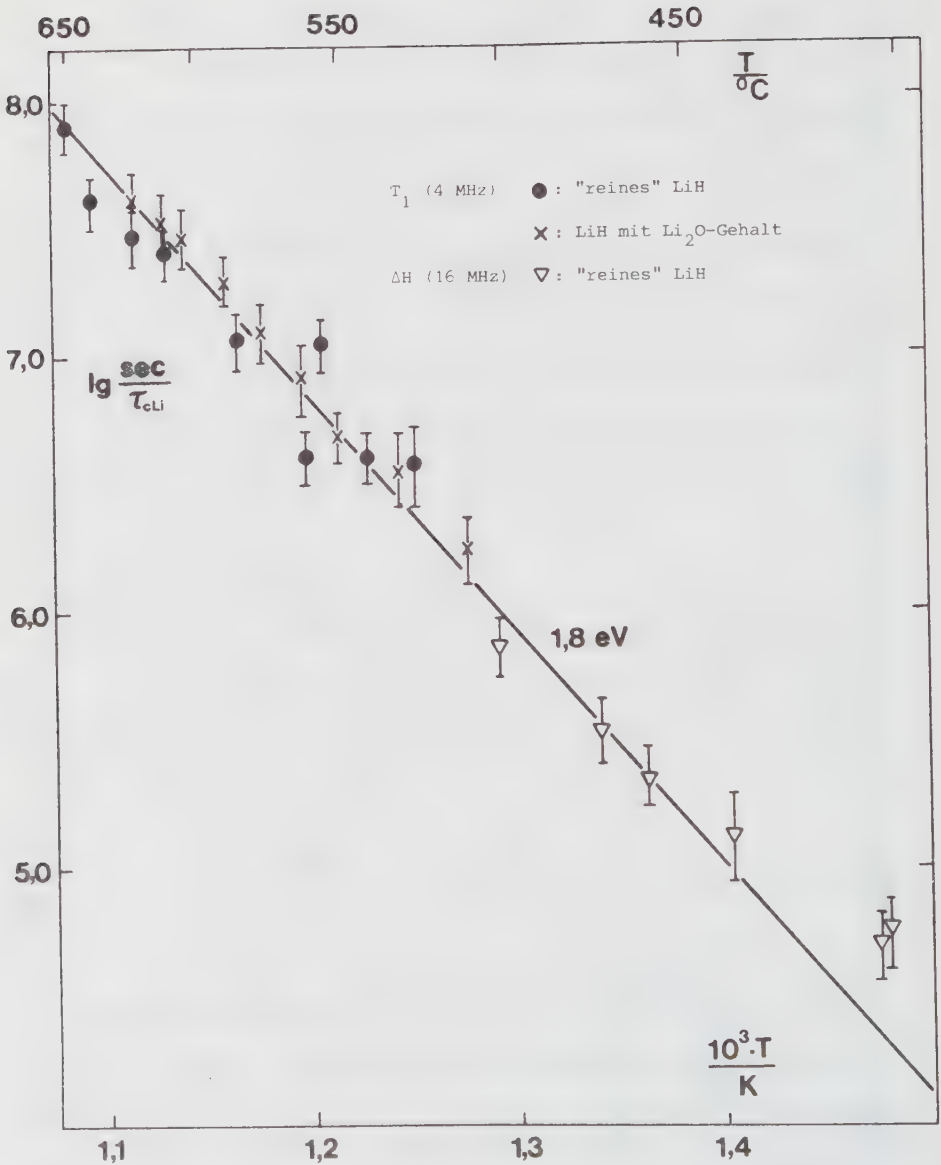


Abb. 4.26: Korrelationszeiten τ_{CLi} für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit der beiden Proben unterschiedliche Energieparameter von $(1,25 \pm 0,1)$ eV bzw. $(0,92 \pm 0,1)$ eV auf.

Die aus der Bewegungsverschmälung ermittelten τ_{CH} -Werte sind ebenso in der Abbildung eingezeichnet. Hier ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Die Korrelationszeiten für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen τ_{CLi} in der reineren LiH-Probe werden zusammen mit den Korrelationszeiten τ_{CLi} aus der Messung der Bewegungsverschmälung in Abb. 4.26 dargestellt. Damit erhält man Information über τ_{CLi} in einem Meßbereich zwischen 400 und 640 °C. Die Werte aus diesen beiden Messungen schließen aneinander an. Zum Vergleich sind in der Abb. 4.25 ebenfalls die Korrelationszeiten τ_{CLi} , die aus den T_1 -Messungen an Lithiumhydrid mit Li_2O -Gehalt ermittelt wurden, eingezeichnet. Während die Korrelationszeiten τ_{CH} der Wasserstoffionen der beiden untersuchten LiH-Proben deutlich voneinander abweichen, läßt sich an den Korrelationszeiten der Li^+ -Ionen kein signifikanter Unterschied feststellen.

Die in Abb. 4.26 eingezeichnete Ausgleichsgerade entspricht einer Temperaturabhängigkeit von τ_{CLi} gemäß

$$\tau_{\text{CLi}} = 2,2 \cdot 10^{-18} \exp \frac{(1,8 \pm 0,2) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec})$$

Ein Vergleich der Daten in den beiden Abbildungen 4.25 und 4.26 läßt erkennen, daß im gesamten untersuchten Temperaturbereich die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen stets um mindestens einen Faktor 10 kleiner ist als die Sprungfrequenz der H^- -Ionen.

4.2.3 Zusammenfassende Diskussion der LiH-Ergebnisse

Messungen der Liniénbreite und der Spin-Gitter-Relaxationszeit erlauben es, Aussagen über den Platzwechsel der H^- -Ionen in einem Temperaturbereich zwischen 250 und 640 °C und über den Platzwechsel der Li^+ -Ionen zwischen 400 und 640 °C zu machen. Untersucht wurden zwei Lithiumhydrid-Sorten unterschiedlicher Herkunft. Die Substanzen besaßen einen verschiedenen Gehalt an Li_2O , eine Substanz war mit Li_2O bis zur Sättigung versetzt. Ganz allgemein wurde gefunden, daß die Sprungfrequenz der H^- -Ionen im genannten Temperaturbereich groß gegen die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen ist. Da die H^- -Ionen und die Li^+ -Ionen im Lithiumhydrid die gleiche Gitterstruktur (beide kfz-Gitter) besitzen, ist anzunehmen, daß die Sprunglänge gleich groß ist. Damit ergibt sich, daß der Selbstdiffusionskoeffizient der H^- -Ionen groß gegen den der Li^+ -Ionen ist.

Für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen wird zwischen den beiden LiH-Sorten kein signifikanter Unterschied bei den Korrelationszeiten τ_{CLi} ($\sim 1/\nu_{\text{Li}}$) gefunden, die Temperaturabhängigkeit des Platzwechsels läßt sich durch einen einzigen Energieparameter von $(1,8 \pm 0,15)$ eV beschreiben.

Anders verhalten sich dagegen die Proben bei der Untersuchung des Platzwechsels der H^- -Ionen. Hier beobachtet man einen deutlichen Unterschied an der Korrelationszeit τ_{CH} ($\sim 1/\nu_{\text{H}}$). Die Platzwechselfrequenz der H^- -Ionen im reineren Lithiumhydrid ist kleiner als im mit Li_2O gesättigten Lithiumhydrid. Es werden außerdem bei höherer Temperatur zwei deutlich voneinander verschiedene Energieparameter für die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz von $(0,9 \pm 0,1)$ eV für das reinere Lithiumhydrid

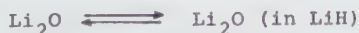
und von $(1,25 \pm 0,1)$ eV für die andere LiH-Substanz gefunden.

Die Zuordnung der ermittelten Energieparameter erfordert ein Modell. Im folgenden wird der Versuch unternommen, die experimentellen Befunde durch ein Assoziations- und Löslichkeitsgleichgewicht der zweiwertigen Fremdionen zu deuten. Eine Diskussion hiervon abweichender Modelle führt zu Widersprüchen zu Ergebnissen, die mit Hilfe anderer Meßverfahren gefunden wurden.

Nach diesem Modell ist im "reinen" Lithiumhydrid die Konzentration der eingebauten O^{2-} -Ionen konstant, während im Lithiumhydrid mit Li_2O -Gehalt diese Konzentration noch über das Löslichkeitsgleichgewicht von der Temperatur abhängt.

Die Betrachtung des Assoziationsgleichgewichtes erfordert eine Annahme über den Einbau der O^{2-} -Ionen. Das einfachste wäre der substitutionelle Einbau der O^{2-} -Ionen auf die Gitterplätze der H^- -Ionen, weiter denkbar wäre der Einbau auf Zwischengitterplätze. Diese verschiedenen Möglichkeiten berühren die weitere Diskussion in Hinblick auf die Fehlordnungsenthalpien und die Lösungsenthalpien nicht, es würde sich nur der Absolutwert der Assoziationsenthalpie ändern.

Für das Löslichkeitsgleichgewicht von Li_2O gilt die Beziehung



und für den Einbau in das Gitter



Für jedes eingebaute O_H^+ -Teilchen entsteht wegen der Elektro-neutralitätsbedingung eine zusätzliche Anionen-Leerstelle.

Wenn mit H_1 die Lösungsenthalpie von Li_2O in LiH bezeichnet wird, ergibt sich für die Gitterkonzentration der eingebauten O^{2-} -Ionen die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$x_O = K_1(T) = K_1^O \exp \left(-\frac{H_1}{kT} \right) \quad (4.41)$$

Solange die Gitterkonzentration der eingebauten O^{2-} -Ionen unterhalb der Löslichkeitsgrenze liegt, ist diese Konzentration konstant. Erst wenn die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, scheidet sich Li_2O aus und die Konzentration der eingebauten O^{2-} -Ionen hängt nach Gl. (4.41) von der Temperatur ab.

Die Konzentration der freien Anionen-Leerstellen wird durch die Assoziation mit den eingebauten O^{2-} -Ionen begrenzt. Wenn mit (V_H^+, O_H') der assoziierte Komplex bezeichnet wird, dann gilt für das Assoziationsgleichgewicht die folgende Beziehung:



Von der Gitterkonzentration x_O der O^{2-} -Ionen ist ein Teil mit der Konzentration x_a als Komplex gebunden. Für dieses Assoziationsgleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz

$$\begin{aligned} \frac{x_a}{[V_H^+] \cdot (x_O - x_a)} &= Z_a \cdot \exp \left(\frac{S_a}{k} \right) \exp \left(-\frac{H_a}{kT} \right) \\ &\equiv K_a(T) = K_a^O \cdot \exp \left(-\frac{H_a}{kT} \right) \end{aligned} \quad (4.42)$$

wobei H_a die Assoziationsenthalpie, S_a die Assoziationsentropie und Z_a die Zahl der möglichen Anordnungen des assoziierten Komplexes bedeuten.

Neben den Gl. (4.41) und (4.42) müssen noch die Elektroneutralität und das Fehlordnungsgleichgewicht nach Schottky berücksichtigt werden.

Da in die Elektroneutralitätsbedingung die Konzentration des assoziierten Komplexes nicht eingeht, gilt

$$[V_H] = [V_{Li}] + (x_O - x_a) \quad (4.43)$$

Das Schottky-Fehlordnungsgleichgewicht verbindet die Konzentrationen der Anionen- und der Kationen-Leerstellen:

$$[V_H] [V_{Li}] = K_s(T) = K_s^O \cdot \exp - \left(\frac{H_s}{kT} \right) \quad (4.44)$$

Aus den Gleichungen (4.41) bis (4.44) müssen nun die Leerstellen-Konzentrationen berechnet werden. Man erhält eine Gleichung dritten Grades, die schwierig zu lösen ist. Einfachere Verhältnisse bekommt man, wenn man annimmt, daß die Konzentration der Anionen-Leerstellen trotz der Assoziation und der begrenzten Löslichkeit groß ist gegen die nach Gl. (4.44) vorgegebene thermische Fehlerkonzentration:

$$(x_O - x_a) \cdot K_s^{-1/2} \gg 1$$

Andererseits soll die Assoziation aber so stark sein, daß die Temperaturabhängigkeit der freien Leerstellenkonzentration vom Assoziationsgleichgewicht bestimmt wird, d. h. es muß zusätzlich gelten

$$4 K_a x_O \gg 1$$

Dann ergeben sich für die Konzentrationen der Leerstellen die Beziehungen (siehe auch Friauf 1972)

$$[V_H] = (x_O/K_a)^{1/2} \quad (4.45a)$$

$$[V_{Li}] = K_s \cdot (K_a/x_O)^{1/2} \quad (4.45b)$$

Diese Konzentrationen der Leerstellen hängen mit der Sprungfrequenz ν_T der Teilchen über die folgende Beziehung zusammen:

$$\nu_T = \nu_V \cdot [V] \quad (4.46)$$

Dabei ist angenommen, daß die Sprünge der Teilchen über freie Leerstellen erfolgen. Die in Gl. (4.46) auftretende Sprungfrequenz der Leerstellen ν_V hängt von der Temperatur ab nach $\nu_V = \nu_V^0 \cdot \exp(-\frac{E_V}{kT})$. E_V ist dabei die Schwellenenergie für einen Sprung.

Die Meßergebnisse für die beiden untersuchten Lithiumhydrid-Arten können folgendermaßen interpretiert werden:

1. reines Lithiumhydrid

Für das "reine" Lithiumhydrid, in dem die Konzentration der eingebauten O^{2-} -Ionen x_O konstant ist, enthält der Energieparameter für den Platzwechsel der H^- -Ionen von $(0,9 \pm 0,1)$ eV nach Gl. (4.45a) und (4.46) neben der Schwellenenergie E_V noch die halbe Assoziationsenthalpie:

$$(0,9 \pm 0,1) \text{ eV} = E_V(H) - \frac{H_a}{2}$$

Die Schwellenenergie beträgt $(0,33 \pm 0,05)$ eV (siehe Kap. 4.2.1.2), deshalb erhält man für die Assoziationsenthalpie den Wert

$$H_a = - (1,1 \pm 0,2) \text{ eV}$$

Aus den Meßergebnissen für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen war ein Energiewert von $(1,8 \pm 0,15)$ eV abgeleitet worden. Dieser Wert enthält nach den Gl. (4.45b) und (4.46) neben der Schwellenenergie für Kationen-Leerstellen $E_V(\text{Li})$ und der Assoziationsenthalpie noch die Schottky-Fehlordnungsenthalpie H_s :

$$(1,8 \pm 0,15) \text{ eV} = H_s + \frac{H_a}{2} + E_V(\text{Li})$$

Der Wert für $E_V(\text{Li})$ ist aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bekannt und beträgt 0,53 eV. Damit ergibt sich für die Schottky-Fehlordnungsenthalpie ein Wert von

$$H_s = (1,85 \pm 0,35) \text{ eV}.$$

2. Lithiumhydrid mit Li_2O

In dem Lithiumhydrid, das mit Li_2O gesättigt ist, wird die Konzentration der eingebauten O^{2-} -Ionen durch das Löslichkeitsgleichgewicht bestimmt ($x_O = x_O(T) = K_1(T)$). Damit muß man in der scheinbaren Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der H^- -Ionen die Löslichkeitsenthalpie H_1 berücksichtigen. Der gemessene Wert von $(1,25 \pm 0,1)$ eV setzt sich zusammen aus

$$(1,25 \pm 0,1) \text{ eV} = E_V(\text{H}) - \frac{H_a}{2} + \frac{H_1}{2}$$

Mit $E_V(H) = (0,33 \pm 0,05) \text{ eV}$ und dem eben berechneten Wert für $H_a = - (1,1 \pm 0,2) \text{ eV}$ findet man für die Löslichkeitsenthalpie $H_1 = (0,7 \pm 0,2) \text{ eV}$.

Die scheinbare Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen ist wieder nach Gl. (4.45b) und (4.46) gegeben durch $H_s + \frac{H_a}{2} + E_V(\text{Li}) - \frac{H_1}{2}$. Gemessen worden war ein Wert von $(1,8 \pm 0,15) \text{ eV}$. Dies führt für die Schottky-Fehlordnungsenthalpie zu dem Wert $H_s = (2,2 \pm 0,3) \text{ eV}$.

Die Interpretation der Energieparameter durch das oben dargestellte Modell ergibt eine Schottky-Fehlordnungsenthalpie, die vergleichbar ist mit dem Wert, den man aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit gefunden hat ($H_s = 2,3 \text{ eV}$, Varotsos 1974).

Das im Vorstehenden behandelte Modell ist trotz der Vielzahl der auftretenden Energieparameter das einfachste denkbare Modell, wenn man mit hohen Konzentrationen anderswertiger Fremdionen (O^{2-}) rechnen muß. Dabei ist natürlich die Gefahr der Überinterpretation gegeben, da weitere Komplikationen auftreten können, wie z. B. die Bildung von Komplex-Aggregaten und Leerstellenpaaren ($V_H^\bullet, V_{Li}'$), die im Modell nicht berücksichtigt worden sind. Die Übereinstimmung der ermittelten Schottky-Fehlordnungsenthalpie mit der aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Enthalpie ist daher als befriedigend, wenn auch nicht als Beweis für das gewählte Modell anzusehen.

5. Zusammenfassung

Die Arbeit berichtet über Kernresonanz-Untersuchungen zu Platzwechsel- und Fehlordnungsvorgängen in Li_2O und LiH .

Ausgeführt wurden Messungen an ^7Li und ^1H zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Breite der Absorptionssignale und der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Auch die Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit von der Meßfrequenz wurde eingehend untersucht. Durch Dotierung der Substanzen mit Ionen anderer Wertigkeit wurde in die Fehlordnungsverhältnisse in den Kristallen eingegriffen. Die beobachtete Beeinflussung der Platzwechselvorgänge erlaubte Schlüsse auf den Fehlordnungstyp der Substanz im thermischen Gleichgewicht.

Da die Versuche zu hohen Temperaturen hin ausgedehnt werden sollten, wurde zunächst ein Hochtemperatur-Probenkopf für Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit entworfen und gebaut, der Untersuchungen bis zu 800°C erlaubte.

Durch die Messung der Absorptionslinienbreiten und der Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^7Li im reinen Lithiumoxid konnte der Platzwechsel der Li^+ -Ionen in einem Temperaturbereich von 200 bis 780°C verfolgt werden. Ein Relaxationsmaximum, das je nach Larmorfrequenz zwischen 620 und 750°C beobachtet wurde, konnte auf Dipol-Wechselwirkung der diffundierenden Li^+ -Ionen zurückgeführt werden. Bei etwa 600°C wurde für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen der Übergang vom Fremdfehlordnungs- zum Eigenfehlordnungsbereich gefunden. Für die mittlere Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen im Bereich der Eigenfehlordnung gilt eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\nu_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp - \frac{(1,1 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \quad (\text{sec}^{-1})$$

Bei Dotierungen mit MgO (oder LiOH) und LiF wurden zwei verschiedene Gitterfehler erzeugt, deren Platzwechsel zu je einem weiteren Relaxationsmaximum führte. Diese Maxima lagen bei tieferen Temperaturen als das Dipol-Maximum und konnten auf Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung der diffundierenden Gitterfehler zurückgeführt werden. Diese Gitterfehler wurden als Kationen-Leerstellen und als Kationen auf Zwischengitterplätzen identifiziert. Die zugehörigen Schwellenenergien für den Platzwechsel dieser Fehler betragen $(0,56 \pm 0,05)$ eV und $(0,28 \pm 0,05)$ eV.

Aus den Ergebnissen konnte für Li_2O auf eine Fehlordnung vom Frenkel-Typ geschlossen werden, für die Fehlordnungsenthalpie ergab sich ein Wert von $H_f = (1,4 \pm 0,2)$ eV.

Im Lithiumhydrid wurden die Absorptionslinienbreiten und die Spin-Gitter-Relaxationszeit beider Ionensorten an den Kernen ^1H und ^7Li gemessen. Die Auswertung dieser Meßgrößen bezüglich der Platzwechselprozesse im Kristall war im Vergleich zum Li_2O schwieriger, weil beide Kernsorten ein Kernmoment besitzen. Andererseits bestand dadurch aber auch die Möglichkeit, Platzwechselvorgänge der Ionen in beiden Teilgittern (Anionen- und Kationen-Teilgitter) selektiv zu untersuchen.

Die Messungen bestätigten die bereits in der Literatur geäußerte Annahme, daß die thermische Fehlordnung vom Schottky-Typ ist. Im Gegensatz zu den bereits vorhandenen Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, die an Substanzen mit Mg^{2+} -Zusätzen durchgeführt wurden, handelt es sich in dem hier untersuchten LiH um eine Substanz, in der die Fehlordnung durch O^{2-} -Fremdionen bestimmt wurde. Dadurch findet der Platzwechsel der H^- -Ionen über die Majoritätsfehlstellen (Anionen-Leerstellen)

und der der Li^+ -Ionen über die Minoritätsfehlstellen statt. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der H^- -Ionen sind groß gegen die der Li^+ -Ionen.

Die Interpretation wird im Rahmen eines Modelles durchgeführt, das neben dem Assoziations- auch noch das Löslichkeitsverhalten der O^{2-} -Ionen umfaßt. Außer der aus Leitfähigkeitsmessungen bereits bekannten Schwellenenergie für den Platzwechsel der Kationen-Leerstellen (0,53 eV) konnten alle relevanten Energieparameter ermittelt werden. Für die Schwellenenergie des Platzwechsels der Anionen-Leerstellen wurde ein Wert von $(0,33 \pm 0,05)$ eV gefunden. Die ermittelte Schottky-Fehlordnungsenthalpie von 1,85 bzw. 2,2 eV stimmt befriedigend mit dem aus Leitfähigkeitsmessungen bekannten Wert von 2,3 eV überein.

6. Literaturverzeichnis

- Abragam, A., The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961
- Allen, R.R. and M.J. Weber, J. Chem. Physics 38, 2970 (1963)
- Baker, P.S., F.R. Duncan und H.P. Greene, Science, 118, 778 (1953)
- Berg, G., F. Fröhlich und D. Pohl, Crystal Lattice Defects, 3, 212 (1972)
- Becker, K.D., G.W. Herzog, D. Kanne, H. Richtering und E. Stadler, Ber.Bunsenges. phys. Chem. 74, 527 (1970)
- Becker, K.D., Dissertation, Göttingen 1972
- Becker, K.D. und H. Richtering, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 78, 461 (1974)
- Becker, K.D., H. Hamann, N. Kozubek und H. Richtering, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 79, 1124 (1975)
- Bloembergen, N., E.M. Purcell und R.V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- Bloembergen, N. Physica 15, 386 (1949)
- Bredig, M.A., J. Chem. Phys. 46, 4166 (1967)
- Calder, R.S., W. Cochran, D. Griffiths and R.D. Lowde, J. Chem. Solids, 23, 621 (1962)
- Catlett, D.S., J.N. Spencer, G.J. Vogt, J. Chem. Phys. 58, 3432 (1973)
- Catlett, D.S., J.N. Spencer, G.J. Vogt, J. Chem. Phys. 59, 1314 (1973)

- Clark, W.G., Rev. Sci. Inst. 35, 316 (1964)
- Cohen, M.H. und F. Reif, in F. Seitz und D. Turnbull (Hrsg.),
Solid State Physics, Band 5, S. 322, Academic
Press, New York 1957
- Docken, K.K. und R.R. Freemann, J. Chem. Phys. 61, 4217 (1974)
- Douglas, T.B., L.F. Epstein, J.L. Dever und W.H. Howland,
J. Am. Chem. Soc. 77, 2144 (1955)
- Dworkin, A.S. und M.A. Bredig, J. Physic. Chem. 72, 1277 (1968)
- Eisenstadt, M. und A.G. Redfield, Phys. Rev. 132, 635 (1963)
- Farrar, Th. C. und E.D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR,
Academic Press, New York and London 1971
- Foss, S.D., Biometrics 26, 815 (1970)
- Friauf, R.J., Phys. Rev. 105, 853 (1957)
- Friauf, R.J., in J. Hladik (Hrsg.), Physics of Electrolytes,
Vol. 1, S. 158 ff, Academic Press, London
New York 1972
- Funke, K. und H. Richtering, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72,
619 (1968)
- Gast, E. und Th. Gast, in: K.H. Hellwege und A.M. Hellwege
(Hrsg.), Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und
Funktionen in Naturwissenschaften und Technik,
II. Band, 6. Teil, Elektrische Eigenschaften I,
Dielektrische Eigenschaften von kristallinen
Festkörpern, Springer Verlag, Berlin 1959
- Gunn, S.R. und L.G. Green, J. Am. Chem. Soc. 80, 4782 (1958)
- Gordon, R.E. und J.H. Strange, J. de Physique, 37, C 7-476 (1976)

- Gregory, N.W. und R.H. Mohr, J. Am. Chem. Soc., 77, 2142 (1955)
- Holcombe, Jr., C.E. und D.H. Johnson, J. Crystal Growth, 19, 53 (1973)
- Hubbart, P.S., J. Chem. Physics 53, 985 (1970)
- Ihle, H.R. und Ch.H. Wu, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2167 (1974)
- Itoh, I., M. Satoh und A. Hiraki, J. physic. Soc. Japan, 18, Suppl. II, 57 (1963)
- Johnson, G.K., R.T. Grow und W.N. Hubbard, J. Chem. Thermodynamics, 7, 781 (1975)
- Kofstad, P., Nonstioichometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, New York 1972
- Kanert O. und M. Mehring, in: P. Diel et al. (Hrsg.), NMR Grundlagen und Fortschritte, S. 1, Springer Verlag Berlin 1971
- Kozubek, N., Diplomarbeit, Bochum (1974)
- Kranendonk, van, J., Physica 20, 781 (1954)
- Kröger, F.A., Imperfection Chemistry of Crystalline Solids, 2. Ed., Vol. II, S. 14, North-Holland Pub. Co. 1974
- Landmann, H., Diplomarbeit, Göttingen (1969)
- Libowitz, G.G., The Solid State Chemistry of Binary Metal-Hydrides, W.A. Benjamin Inc., New York 1965
- Linga Murty, K. und A.L. Ruoff, Physic. Rev. B1, 114 (1970)
- Lösche, A., Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957

- Mahendroo, P.O. und A.W. Nolle, Physic. Rev 126, 125 (1962)
- Meinke, H.H. und F.W. Grundlach (Hrsg.), Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Springer Verlag, Berlin 1968
- Messer, C.E., E.B. Damon, P.C. Maybury, J. Mellor und R. Seales, J. Phys. Chem. 62, 220 (1958)
- Messer, C.E., A. Survey Report of Lithiumhydride USAC Report NYO-9470, Tufts University, 1960
- Messer, C.E. in W.L. Jolly (Hrsg.), Preparative Inorganic Reaktion, Vol. I, 203 ff, Interscience Pub., New York 1964
- Moeller, T. et al. (Hrsg.), Inorganic Syntesis, Vol. V, S. 1 ff, McGraw-Hill, New York 1957
- Moers, K., Z. Anorg. Chem., 113, 179 (1920)
- Montgomery, Ch., D. Nucl. Eng. Des., 25, 309 (1973)
- Myers, S.M. J. Appl. Physics, 45, 4320 (1974)
- Pauling, L., The Nature of Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1960
- Peters, K., Z. Anorg. Chem. 131, 140 (1923)
- Pies, W. and A. Weiss in K.-H. Hellwege und A.M. Hellwege, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen in Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, III, Band 7, S. 637, Springer Verlag, Berlin 1975
- Pretzel, F.E., G.N. Rupert, C.L. Mader, E.K. Storms, G.V. Gritton und C.C. Rushing, J. Phys. Chem. Solids, 16, 10 (1960)
- Reif, F., Phys. Rev. 100, 1597 (1955)

- Resing, H.A. und H.C. Torrey, Phys. Rev., 131, 1102 (1963)
- Schmidt, P.H., J. Electrochem. Soc. 113, 201 (1966)
- Shull, H.J., Appl. Phys. 33, 292 (1962)
- Slichter, C.P., Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row Pub., New York 1963
- Sternheimer, R.M., Phys. Rev. 80, 102 (1950)
- Torrey, H.C., Phys. Rev. 92, 962 (1953)
- Truppat, R., Diplomarbeit, Bochum 1977
- Varotsos, P.A. und S. Mourikis, Phys. Rev. 10B, 5220 (1974)
- Weiss, A., in A. Davison et al. (Hrsg.), Fortschritte der chemischen Forschung, Vol. 30, Springer Verlag, Berlin 1972, S. 1 ff
- Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1975
- Wolf, D., Phys. Rev. 10B, 2710 (1974)
- Wolf, D., J. Magn. Res. 17, 1 (1975)
- Zalkin, A., The Thermal Expansion of LiH, USAEC Report UCRL-4239, Univ. California Rad. Lab. (1953)
- Zintl, E. und A. Harder, Z. physik. Chem. B14, 265 (1931)

7. Anhang 1: Methoden zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Zur Bestimmung von T_1 werden je nach der Größe von T_1 verschiedene Verfahren nebeneinander benutzt:

- a) $180^\circ - t - 90^\circ$
- b) $90^\circ - t - 90^\circ - t$
- c) $(n \cdot 90^\circ) - t - 90^\circ$ (Sättigungsfolge)
- d) $(G - 90^\circ - G) - t - 90^\circ$ (Gradientenfolge)
- e) $180^\circ - t_1 - (90^\circ - t_2 - 180^\circ - t_2 - 90^\circ)$ (Triplettfolge)

Die Methode e, die Triplettfolge, soll hier nicht besprochen werden, da sie hauptsächlich bei der Untersuchung von Flüssigkeiten benutzt wird.

In den anderen Verfahren werden stets sogenannte 90° und 180° Impulse benutzt. Das soll zunächst kurz erläutert werden.

Man benutzt ein mit der Larmorkreisfrequenz $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ um die z-Achse rotierendes Koordinatensystem (u, v, z) und wählt die u-Achse parallel zum Radiofrequenzfeld H_1 und die z-Achse parallel zum äußeren Magnetfeld H_0 . Im Gleichgewicht ist die Magnetisierung der Probe M_z^0 parallel zu H_0 . Wird zusätzlich ein Magnetfeld H_1 senkrecht zu M_0 angelegt, dreht sich die Magnetisierung um die Richtung dieses Feldes mit der Frequenz $\omega_1 = \gamma \cdot H_1$. Das H_1 -Feld wird solange eingeschaltet, bis M_z^0 um 90° gedreht worden ist (90° -Impuls). Die Dauer t_{90° des 90° -Impulses läßt sich nach

$$\omega_1 = \frac{\pi/2}{t_{90^\circ}} = \gamma \cdot H_1$$

berechnen. Bei den vorliegenden Messungen betrug t_{90}^0 zwischen 2 und 50 μs .

Im rotierenden Koordinatensystem ist M_0 danach konstant in Richtung der v-Achse, im ruhenden Koordinatensystem (x,y,z) dagegen präzediert die Magnetisierung um die z-Achse mit der Larmorkreisfrequenz ω_0 und erzeugt in der Meßspule (in der x-y-Ebene) ein Induktionssignal. Nach dem Abschalten des H_1 -Feldes verlieren die Kerne ihre gemeinsame Umlaufphase und das Induktionssignal verschwindet (Freier Induktionsabfall, s.

Abb. 3.3). Die Ursache dafür sind die unterschiedlichen Magnetfelder an den Kernorten (s. Seite 27).

Entsprechend dem 90° -Impuls läßt man bei einem 180° -Impuls das H_1 -Feld $2t_{90}^0$ auf die Probe wirken. Dann ist die Magnetisierung M_z^0 in die negative z-Richtung geklappt und besitzt den Wert $-M_z^0$.

Darauf hinzuweisen ist, daß die Größe einer in z-Richtung vorhandenen Magnetisierung nur bestimmt werden kann, wenn man M_z mit einem 90° -Impuls in die x-y (oder u-v)-Ebene klappt.

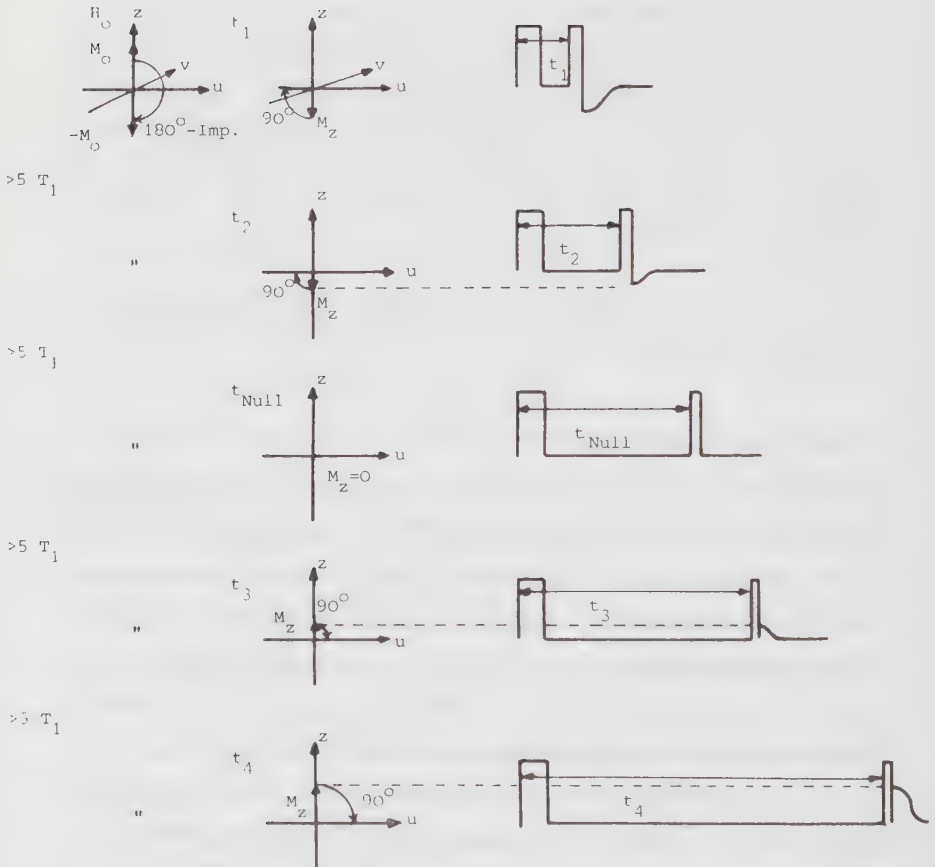
Alle oben erwähnten Verfahren zur Messung von T_1 gehen davon aus, daß zu einer Zeit $t = 0$ ein definierter Anfangszustand für die Magnetisierung M_z vorgegeben wird. Dann wird das Kernspinsystem sich selbst überlassen und nach unterschiedlichen Zeiten der momentane Wert der Magnetisierung M_z mit einem 90° -Impuls abgefragt. Registriert wird bei der Messung stets nur die Signalspannung eines kleinen Tastintervalls von etwa 1 μs auf dem Signal nach dem 90° -Impuls. Dabei kann am Spektrometer die Zeit zwischen dem Beginn des Impulses und dem Meßort fest vorgegeben werden.

Der Anfangszustand bei den Verfahren c und d ist $M_z(0) = 0$ und bei der üblicherweise benutzten 180° - 90° -Methode (a) $M_z(0) = -M_0$. Das Meßverfahren b ist nur für Messungen sehr langer Relaxationszeiten T_1 geeignet, da hier der Anfangszustand nicht ganz exakt vorgegeben ist. Die Meßgenauigkeit bei diesem Verfahren ist deshalb auch nicht so groß wie bei den anderen Methoden.

Im folgenden sollen die vier Meßmethoden in Diagrammen kurz vorgestellt werden.

a. 180° -t- 90° -Verfahren

Man geht stets von einem Kernspinsystem aus, das sich im Gleichgewicht befindet und dreht dann die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 mit Hilfe eines 180° -Impulses in die negative z-Richtung. Nach einer Wartezeit t_1 wird die zu diesem Zeitpunkt vorhandene Magnetisierung in z-Richtung mit Hilfe eines 90° -Impulses in die u,v-Ebene geklappt und als Induktionssignal in der Empfangsspule registriert. Bei phaseneempfindlicher Gleichrichtung und nicht zu langer Zeit t_1 erhält man zunächst einen negativen freien Induktionsabfall, der sich dann in seinem Absolutwert der Null nähert. Eine solche 180° -t- 90° -Pulssequenz kann wiederholt werden, wenn das System wieder den Gleichgewichtszustand erreicht hat, das ist nach Zeiten größer als $5 T_1$ der Fall. Verändert man die Wartezeit t zwischen den Impulsen, kann man die Magnetisierung M_z als Funktion dieser Zeit messen und daraus T_1 berechnen.



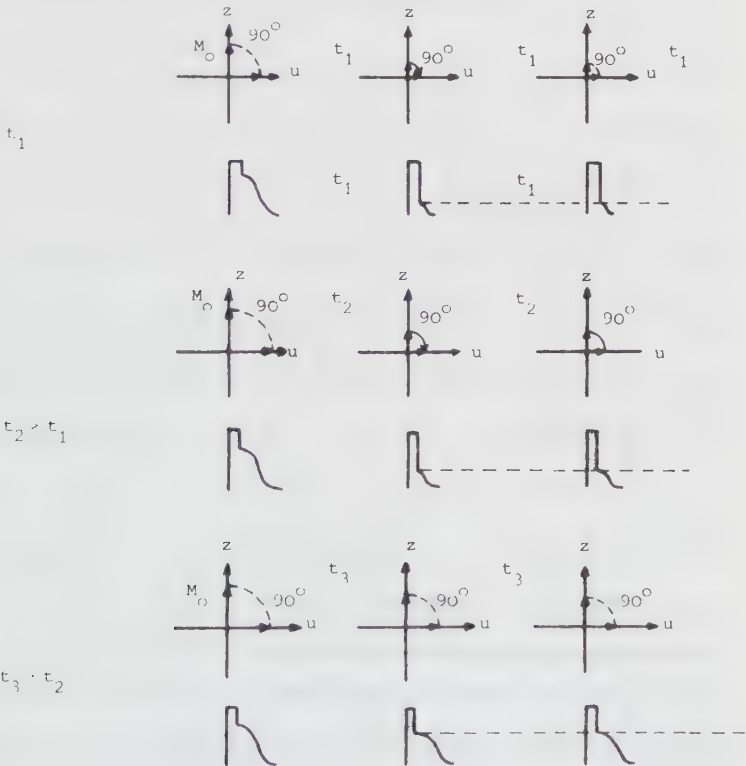
Hinzuweisen ist, daß bei einer bestimmten Wartezeit t_{Null} kein freier Induktionsabfall gefunden wird. Es gilt für t_{Null} :

$$t_{\text{Null}} = T_1 \cdot \ln 2$$

Nach dieser Beziehung kann T_1 zu Beginn der Messung abgeschätzt werden.

b. 90° - t - 90° - t .

Hierbei handelt es sich um ein Ein-Puls-Verfahren. Es wird mit einem 90° -Impuls gearbeitet und nur die Zeit t verändert, nach der der Impuls wiederholt.



Mit dem 90° -Impuls in Richtung der v -Achse wird die Magnetisierung in z -Richtung auf die u -Achse geklappt und erzeugt dann einen freien Induktionsabfall. Nach einer Wartezeit t_1 wird der 90° -Impuls wiederholt. In dieser Zeit t_1 hat sich in

z-Richtung wieder eine Magnetisierung aufgebaut, deren Größe auf diese Weise registriert werden kann. Bei ständiger Wiederholung des 90° -Impulses jeweils nach der Zeit t_1 stellt sich ein stationärer Wert für $M_z(t_1)$ ein. Durch Variation der Wartezeit t erhält man so $M_z(t)$ und daraus die Relaxationszeit T_1 .

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man nicht vor jeder Impulsfolge $5 T_1$ warten muß. Nachteilig wirkt sich aus, daß einmal der 90° -Impuls genau eingestellt werden muß, zum anderen die Anfangsbedingung nicht genau definiert ist (etwaig vorhandene Magnetisierung in der x,y-Ebene M_{xy} könnten das Ergebnis verfälschen).

Diese Methode wird nur für sehr lange Relaxationszeiten benutzt, um hier jedenfalls einen Anhalt für die Größenordnung von T_1 zu bekommen.

c. $(n-90^\circ)$ - t - 90° Sättigungsfolge

Dieses Verfahren lehnt sich an b. an.

Durch schnelle Wiederholung mehrerer 90° -Impulse (etwa 10-15) wird die gesamte Magnetisierung (sowohl M_z , als auch M_{xy}) vernichtet. Das entspricht dem Verfahren b. mit sehr kurzer Zeit t_1 . Anschließend wird nach einer variablen Zeit t , in der das System relaxiert, die momentane Magnetisierung $M_z(t)$ mit einem 90° -Impuls abgefragt.

Wie schon beim Verfahren b. braucht man auch hier nicht von einem Kernspinsystem im Gleichgewicht auszugehen.

In dieser Arbeit ist dieses Verfahren selten angewendet worden, da durch die schnell aufeinanderfolgenden 90° -Impulse das Spektrometer überlastet wurde.

d. $(G-90^\circ-G)-t-90^\circ$

Gradientenfolge

Bei diesem Verfahren wird zunächst die gesamte Magnetisierung der Probe vernichtet. Anschließend wird, wie in allen Verfahren, nach einer variablen Zeit t , in der das System relaxieren kann, die momentane Magnetisierung $M_z(t)$ mit einem 90° -Impuls abgefragt.

Mit G ist ein pulsförmig angelegter Magnetfeldgradient bezeichnet. Ein solcher Gradient des Magnetfeldes vernichtet eine eventuell vorhandene Magnetisierung in der u,v -Ebene: Die einzelnen Kernmomente, die ja in ihrer Vektorsumme die Magnetisierung ergeben, präzedieren im homogenen Magnetfeld H_0 mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ mit einer festen Phasenbeziehung um die z -Achse. Beim Anlegen eines Gradienten im Magnetfeld haben die einzelnen Kernmomente unterschiedliche Präzessionsfrequenzen und die feste Phasenbeziehung geht verloren. Das hat keine Bedeutung für die Komponente in z -Richtung, denn M_z wird nicht beeinflusst. Dagegen verschwindet die Komponente der Magnetisierung in der x,y -Ebene.

Die dann einzig vorhandene Magnetisierung in z -Richtung M_z wird mit dem 90° -Impuls in die u,v -Ebene geklappt und durch einen sofort folgenden Gradientenpuls vernichtet. Auf diese Weise ist die gesamte ursprünglich vorhandene Kern-Magnetisierung verschwunden.

Wie üblich wird dann nach einer Wartezeit t die Magnetisierung, die sich bis dahin aufgebaut hat, mit einem 90° -Impuls abgefragt und registriert.

